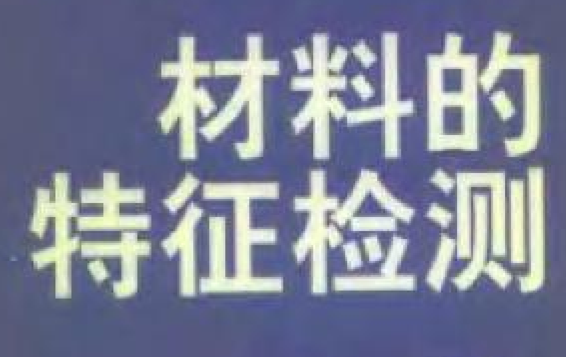
材料科学与技术丛书

R.W.卡恩 P.哈森 E.J.克雷默 主编

(第2B卷)

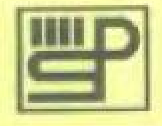


材料的特征检测

（第Ⅱ部分）

〔美〕 E.利弗森 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 2B 卷)

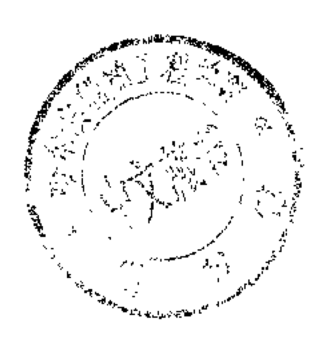
R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

材料的特征检测

(第Ⅱ部分)

〔美〕E. 利弗森　主编

叶恒强　等译





科学出版社

1998

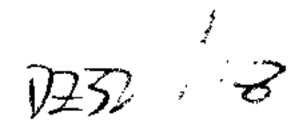
图字:01-97-1612号

图书在版编目(CIP)数据

材料的特征检测　第Ⅰ部分/〔美〕E.利弗森(Lifshin,E.)主编;叶恒强等译.-北京:科学出版社,1998.6
书名原文:Characterization of Materials Part Ⅰ
(材料科学与技术丛书:第2B卷)
ISBN 7-03-006451-8

Ⅰ.材…　Ⅱ.①利…②叶…　Ⅲ.工程材料-检测　Ⅳ.TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第28116号



科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
北京双青印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
*
1998年6月第一版　开本:787×1092 1/16
1998年6月第一次印刷　印张:44 1/4
印数:1—2 500　字数:102 000
定价:96.00元

Materials science and technology: a comprehensive treatment/ed. by R. W. Cahn…-Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH

Characterization of materials/Vol. ed.: Eric Lifshin. -Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH
(Materials science and technology; Vol. 2)

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20 世纪 80 年代末，英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共 19 卷 (23 分册)，分三大部分：第 1～6 卷主要阐述材料科学的基础理论；第 7～14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第 15～19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判，于 1996 年 10 月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪
柯　俊
1998年3月于北京

译者序

《材料科学和技术》丛书中将材料的表征集中在第2卷（A，B）介绍，而且给予了两分卷的较大容量，这反映出材料表征技术的重要性和应用范围的广泛性。为了对所涉及的技术提供恰当的介绍，每一章都介绍得足够详细，但文字又比较简洁。各章作者都是本领域有成就的专家，所以内容的准确性是无庸置疑的。根据翻译的体会，我们想向读者说明两点：第一，本卷在介绍检验与研究方面偏向后者，所以没有提及较普遍使用的材料评价技术；在论及表征材料与技术发展方面偏向前者，所以不侧重介绍方法与技术最终研究结果。这无疑很适合广大的材料科学工作者参阅。第二，本书原版出版于1993年末，距今已有4年多。虽然材料表征技术的本体是比较稳定的，但新技术的发展也很迅猛。有兴趣的读者可以查阅最近发表的期刊和会议文集，或请教有关专家以及时掌握近年来的新进展。

本卷（B卷）的翻译主要由中国科学院金属研究所的学者承担。此外，我们还约请了湘潭大学的杨奇斌教授和北京钢铁研究总院的张晋远教授翻译了第20章。

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年 66 岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986 年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷，他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》于 1991 年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993年10月

前　言

表征对于系统地发展新材料及了解其在实际使役中的行为是很重要的。在本丛书所有各卷中，性能与显微组织及化学成分相联系的主题一再重复。第2卷集中介绍为表征合金、半导体、聚合物及陶瓷所需的主要方法。现代材料诸如高温合金，热塑性工程材料和半导体多层膜等都是多组元、多相的，这些相的细节非常复杂而且通常随加工过程而变化。它们重要的结构特征的尺度会有数量级的差别，有时关键的特点仅存在于原子尺度。即使已制成产品，它在温度与压力等物理环境下仍会发生变化。既然这些物理化学变化会影响制成品的性能，因此也需要了解如何通过调整成分、制备与加工来达到延长产品寿命的制造方法和技术。对材料表征专家的要求是去了解特定的设备与分析技术如何能提供是哪些因素使得材料或制成品性能独特的详细信息。对材料科学家、化学家和工程师的要求则是要知道哪些信息对充分表征具体材料与制品是必须的，知道如何运用这些信息去解释材料的行为、发展新材料、改善已有材料的性能、降低价格和按规程要求确保可靠性。

现在已有成千种技术用于表征材料。达些技术的适用性取决于所提供的是什么样品，以及样品对给定探针的响应范围。探针可以是电子、中子、离子、电磁辐射，或者甚至是物理实体的针。响应可以是上述列举射线以某种形式被散射或吸收。但也有可能是二次响应的激发，如辐射或发射质点。可能提供的表征技术范围是如此之广泛，所以每个人只能掌握少数几种。各种学术刊物和技术会议每年有数以百计的论文或报告公布新的表征技术。第2卷编写的目的是对一些最重要的技术提供概要的介绍。每一章都写得足够详细，以使得读者了解所介绍的仪器是怎样工作的，它能提供哪些信息，以及它的局限性。

第2A卷集中介绍各种显微技术，其放大倍数从光学显微镜的低倍到扫描电子显微镜的高倍，直到透射电子显微镜的非常高分辨能力的倍数。元素分析是基于光与X射线发射技术。晶体与晶粒结构的问题是归纳在X射线衍射、光学显微术和电子衍射结合透射电子显微像等章节。其它章介绍用诸如热分析及同步辐射技术得到的信息。由于用于高分子聚合物的许多分析技术与用于金属及陶瓷分析的有显著不同，所以另辟一章介绍频繁用于这类重要的材料的分析技术。

第2B卷的内容包括俄歇显微术和高能离子探针等表面分析技术，后者着重在聚合物的表面分析；对令人振奋的扫描隧道显微术及原子力显微术等新技术作了专门的介绍。此外，本卷还介绍了中子衍射、X射线散射、小角散射、

立体视显微术、力学频谱术和电子探针分析等。对比较起来不那么普遍的声显微术也介绍了其信息定量处理的方法。对于那些只对一种信息，例如元素分析感兴趣的读者，建议他们浏览有关的章节，从中发现不同的途径，然后根据自己的需要及资源的可能选择最适合的研究方法。

我感谢各位作者的辛勤劳动。特别对 Robert Cahn 教授表示谢意，感谢他有益的讨论，以及他对编辑的建议和帮助选定作者。

E. 利弗森

Schenectady，纽约州，1993 年 9 月

目　　录

11　表面和界面的纳米尺度表征 …………………………………………………………… (1)
12　机械谱学 ……………………………………………………………………………… (142)
13　扫描俄歇显微术 ……………………………………………………………………… (194)
14　定量声显微术 ………………………………………………………………………… (212)
15　用图像分析方法定量描述显微组织 ………………………………………………… (246)
16　电子探针显微分析 …………………………………………………………………… (306)
17　高能离子束分析技术 ………………………………………………………………… (366)
18　场离子显微学和原子探针分析 ……………………………………………………… (445)
19　中子衍射 ……………………………………………………………………………… (485)
20　X 射线和中子小角散射 ……………………………………………………………… (531)
21　有机材料的表面、界面和薄膜的表征 ……………………………………………… (571)
索引 ……………………………………………………………………………………… (650)

11　表面和界面的纳米尺度表征

N. John DiNardo

Department of Physics and Atomospheric Science, Drexel University, Philadelphia, PA, U. S. A.

（李日昇　译）

目录

11.1　引言 ······ 7

11.2　扫描隧道显微术(STM) ······ 12

11.2.1　历史展望 ······ 12

11.2.2　理论 ······ 15

11.2.2.1　电子隧穿和 STM 成像 ······ 16

11.2.2.2　扫描隧道谱(STS) ······ 21

11.2.2.3　非弹性隧道谱 ······ 27

11.2.2.4　弹道电子发射显微术(BEEM) ······ 27

11.2.3　仪器 ······ 29

11.2.3.1　显微镜的设计;STM 主机 ······ 29

11.2.3.2　针尖 ······ 34

11.2.3.3　振动与撞击的隔离 ······ 35

11.2.3.4　电子学 ······ 37

11.2.3.5　微机控制 ······ 39

11.2.4　半导体表面 ······ 39

11.2.4.1　Si(111) ······ 39

11.2.4.2　Si(100) ······ 42

11.2.4.3　GaAs(110) ······ 45

11.2.4.4　光子诱导的过程 ······ 45

11.2.5　金属-半导体界面 ······ 46

11.2.5.1　碱金属-半导体界面 ······ 46

11.2.5.2　三价金属在 Si(001)上的生长 ······ 47

11.2.5.3　结构测定中的不确定性 ······ 48

11.2.5.4　外延层中缺陷处电子的局域化 ······ 50

11.2.5.5　E_F 钉扎，中隙态和金属化 ······ 51

11.2.5.6　生长在半导体表面上的金属性 Fe 原子簇从绝缘体向金属的转变 ······ 53

11.2.5.7　隐蔽界面的显微术和谱术——BEEM ······ 54

11.2.6　金属表面 ······ 57

11.2.6.1　密堆表面 ······ 58

11.2.6.2　表面扩散 ······ 60

11.2.6.3 台阶表面 …… 61
11.2.6.4 吸附物诱发的金属表面重构 …… 62
11.2.6.5 金属吸附层的生长 …… 65
11.2.6.6 多晶金属的电阻-扫描隧道电位法 …… 66
11.2.7 绝缘体 …… 66
11.2.8 层状化合物 …… 70
11.2.9 电荷密度波系统 …… 77
11.2.10 超导体 …… 81
11.2.11 分子膜、吸附质及表面化学 …… 85
11.2.11.1 分子成像 …… 85
11.2.11.2 吸附和表面化学 …… 86
11.2.12 液-固界面的电化学 …… 95
11.2.13 生物系统 …… 97
11.2.14 计量学上的应用 …… 101
11.3 原子力显微术 …… 104
11.3.1 原子力成像 …… 109
11.3.1.1 石墨 …… 110
11.3.1.2 绝缘体 …… 110
11.3.1.3 金属 …… 110
11.3.1.4 薄膜 …… 112
11.3.1.5 聚合物表面和聚合物衬底上的金属膜 …… 112
11.3.1.6 生物分子 …… 113
11.3.1.7 生物分子的实时吸附动力学 …… 115
11.3.2 纳米尺度表面力 …… 115
11.3.3 纳米摩擦学 …… 117
11.3.4 非接触成像 …… 118
11.3.4.1 范德瓦耳斯力 …… 118
11.3.4.2 静电力 …… 118
11.3.4.3 磁力 …… 120
11.4 原子和原子簇的纳米尺度操纵 …… 121
11.4.1 原子和原子簇在针尖和试样之间的转移 …… 122
11.4.2 针尖诱发的原子在表面上的横向运动 …… 123
11.4.3 针尖诱导的局部电子激发脱附导致的纳米尺度改性 …… 125
11.4.4 纳米尺度的化学改性 …… 126
11.4.5 高温纳米加工 …… 126
11.4.6 使用 AFM 进行纳米尺度的表面改性 …… 126
11.4.7 走向纳米尺度器件 …… 127
11.5 STM 的衍生物——非接触纳米尺度探针 …… 127
11.5.1 扫描近场光学显微镜(SNOM) …… 128
11.5.2 光子扫描隧道显微镜(PSTM) …… 128

11.5.3 扫描热剖面仪(STP) …… 130
11.5.4 扫描化学势显微镜(SCPM) …… 130
11.5.5 光吸收显微镜(OAM) …… 132
11.5.6 扫描离子传导显微镜(SICM) …… 133
11.6 致谢 …… 133
11.7 参考文献 …… 134

符号与缩语表

A	常数
A, A_0	振动振幅
a, b, c	点阵方向
a_0, b_0, c_0	点阵间距
acf($\boldsymbol{a}$)	自动关联函数
d	试样-针尖间距
d_{31}	压电系数
E, E_T, E_S	能量(针尖,试样)
E_F	费米(Fermi)能
E_t	横向能
e	电子电荷
F	原子间力
f	力场
f_r	共振频率
h	普朗克(Plank)常量;管壁厚度;高度
h_0	表面平均高度
I	电流
I_c	收集极电流
I_0, I_t	隧道电流
I_t	注入电流
j	电流密度
$K_z, K_\parallel$	压电常量
k, k'	力常数
$\boldsymbol{k}$	波矢
k_B	玻尔兹曼(Boltzmann)常量
k_{bond}	原子间力常数
M_{TS}	针尖波函数和试样波函数之间的隧道矩阵元
m	自由电子质量
m_a	原子质量

m_{eff}, m_n, m_t	有效质量
R	隧道电阻;散射参数;针尖曲率半径
r	针尖半径
s	针尖-试样间距
T	绝对温度
t	时间
U	结合能
U_{eff}	库仑(Coulomb)能
V, V_0	电压
V_s	试样电位
x, y, z	笛卡儿(Cartesian)坐标
z	针尖-试样间距
Δ	(表面)起伏振幅;能隙
ϑ_c	临界角
κ	逆衰减长度
λ	波长
λ_F	费米波长
μ	化学势
ρ	电阻率
$\rho(r_0, t)$	电荷密度
ρ_m	由针尖原子确定的孔隙直径
ϕ, ϕ_T, ϕ_S	功函数
ϕ, ϕ_a	(表观)势垒高度
ψ_S, ψ_T	试样、针尖的波函数
ψ_S^0, ψ_T^0	试样、针尖的表面波函数
$\psi_S(z), \psi_T(z)$	真空能隙中的波函数
ω	振动频率
ω_0, ω'_0	共振频率
AC	交流
ADC	模拟-数字转换器
AES	俄歇(Auger)电子谱
AFM	原子力显微镜;原子力显微术
ATP	腺苷-5′-三磷酸
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BEEM	弹道电子发射显微术
CBM	导带极小(值)
CDW	电荷密度波
CFM	电荷力显微镜
CITS	电流成像隧道谱

DAC	数字-模拟转换器
DAS	二聚物-吸附原子-堆垛层错
DB	畴界
DC	直流
DMPE	双豆蔻酰-磷脂酰乙醇胺
DNA	脱氧核糖核酸
DOS	态密度
EELS	电子能量损失谱
ET	嵌入三聚物
FIM	场离子显微术
GIC	石墨夹层化合物
H	蜂窝结构
HCT	蜂窝结构-链-三聚物
HM	高分辨光学显微镜
HOPG	高定向热解石墨
IETS	非弹性电子隧道谱
IPES	逆光电子谱
JDOS	联合态密度
L-B	Langmuir-Blodgett
LEED	低能电子衍射
LMIS	液态金属离子源
MFM	磁力显微镜
ML	单层(单位)
NDR	负差分电阻
OAM	光吸收显微镜
PCM	相衬显微镜
PDS	光热折射谱
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PSTM	光子扫描隧道显微镜
PTFE	聚四氟乙烯
RBS	Rutherford 背散射
RHEED	反射式高能电子衍射
rms	均方根
SBH	Schottky 势垒高度
SBZ	表面 Brillouin(布里渊)区
SCPM	扫描化学势显微镜
SEM	扫描电子显微镜
SICM	扫描离子传导显微镜
SNOM	扫描近场光学显微镜

SPV	表面光伏(特)
STEM	扫描透射电子显微镜
STM	扫描隧道显微镜;扫描隧道显微术
STP	扫描热剖面仪
STS	扫描隧道谱
T	特斯拉(磁通密度单位)
TEM	透射电子显微镜
TTF-TCNQ	四噻唑富利酸-四氰奎宁双甲烷
UHV	超高真空
UPD	欠电位淀积
UPS	紫外光电子谱
VBM	价带极大(值)
WF	波函数
XPS	X 射线光电子谱

·p.6·[1]

11.1 引　　言

用实验方法研究大块固体的一个主要目的是表征其原子结构，而这一信息被用来将固体的几何结构及其物理性质联系起来。在对大块固体的实验和理论的理解取得进展的基础上，近年来人们强化了对表面和界面的研究，这是因为它们在基础和技术两方面都是很重要的。单晶体的表面结构和表面之下的块体是不同的，因为点阵平面被截断，会使近表面处原子的几何位置弛豫，常常产生独特的水平方向的表面重构。伴随着表面重构，会出现独特的电子态和振动模。经典表面科学的目标是建立关于表面的基本的原子论的观点。显然，现代材料研究中的高技术问题的解决，有赖于这一前景。

纳米技术，即在纳米尺度对结构进行表征和操纵的技术，是一个愈来愈重要的有待研究和开发的领域(Crandall 和 Lewis，1992)。例如，通过一个原子接一个原子地外延生长制造的微电子器件，就取决于一些原子尺度的现象所控制的相互作用和能量。因此，使用超高分辨显微术进行诊断，有助于确定适当的条件，使膜的生长在原子尺度就得到控制。为了制造纳米横向尺度的结构，需要新的方法在表面上操纵原子和分子。在表面化学和催化反应中，表面具有不同的晶体学取向，或表面缺陷的不同分布，可能数量级地改变反应性；这些效果的结构的和电子的根源，仍然在研究中。除了经典的表面科学问题，液-固界面的过程，例如在电化学电池中的过程，也可以在原子水平进行研究。在结构生物学的新时代，淀积在衬底上的生物分子或系统，也可以在原子水平成像，以确定有关的几何和电子结构的重要情况。

在界面处材料之间的原子尺度的力，在摩擦学和粘附领域是很重要的。在这些领域，纳米尺度的性质与宏观现象直接关联。而且，一个锐利的针尖和表面之间的力，还可以用来成像，例如，可利用针尖与试样之间的斥力做成原子尺度的剖面仪，只要这个力足够小，小到不会扰乱表面结构。当所考虑的结构的尺度范围从单个原子扩展到几十纳米以上时，显然不是所有的应用都要求原子分辨。

·p.7·

表面科学在过去的30年里，已发展成为研究固体表面和界面的物理和化学性质的多学科领域。直到最近，对块体结构进行分析的技术，例如透射电子显微术和X射线衍射，都缺少以原子分辨看表面的灵敏度。此外，这些技术仍然要求相当严格的试样制备程序和实验装置。已发展了许多技术，包括利用粒子的散射或发射探测表面的原子、电子和振动结构，这是因为这些粒子，电子、离子或原子都只有很小的平均自由程，因而能增加对表面的灵敏度。这些测量一般要在真空或超高真空条件下进行，以维持表面的清洁度和提供进行粒子束实验的必要条件。这种使用空间扩展的探测束的技术的主要缺点是，相对于原子尺度，其数据代表着表面上一个宏观的很大范围的平均值，以致在原子距离可能出现的非均匀性常常不能被它们分辨出来。

即使是高品质的单晶表面，也不是原子级完整的。台阶、缺陷和其它不规则情况都可

1) 为原著页码，仅供参考，下同。——译者注

能产生重要的效果;而在一个大的范围取平均,就不可能看出。在技术领域使用的"真实"表面,将或多或少偏离表面科学家建立的单晶规范,它们一般都有更多的无序、缺陷、微晶、晶粒、杂质等等。重要的是要了解,对于某些特殊的应用,这些不希望有的结构可能通过什么途径逐渐损坏了材料的有效性。因此,作为对已经建立的技术得出的信息的补充,在实空间以原子分辨观察表面的几何结构和能谱的能力,可以提供一种方法,实现与原子水平的理论计算的比较。1982 年扫描隧道显微镜(STM)的发明(Binnig 等,1982a,b)使在纳米尺度探测表面成为可能;这是因为 STM 能够一个原子一个原子地将表面的几何结构和电子结构联系起来。特别重要的是,隧道探针既可以在真空中,也可以在液体和气体环境下操作,这就可以对液-固界面和生物结构的过程,以及自然条件下的过程进行直接分析。考虑到电子隧穿发生在一个很小的缝隙中,我们将看到原子间力与这种测量密切相关。这一事实使 STM 可用于原子力的测量,其灵敏度,通过原子力显微镜(AFM)的发明表明,可达 10^{-12}N(Binnig 等,1986)。此外,以纳米精度加工和控制显微镜探针的能力,已引发产生了若干新的相似的扫描显微探针技术(Wickramasinghe,1990)。随着对器件在纳米尺度进一步微型化的展望,用 STM 操纵原子和原子簇以制造显微结构,以及随后又用同一探针分析结构的能力,已被证实;不过,这种纳米尺度过程的微观机制,仍在研究之中。

STM 超越其它显微技术的一个突出优点是它既有垂直方向、又有水平方向的高分辨,这一点可以从图 11-1 看出。STM 已在广泛的材料问题上得到了应用;由它的延伸而发展起来的相似的技术,在非常短的时间内就出现了;这一点表明了 STM 本身及其相关的硬件和软件所代表的在工程上的巨大成就。在 STM 发明之前,只有一些特殊技术,例如场离子显微术,能够提供表面的原子分辨像。电子显微镜具备的原子分辨,受到试样制备的制约,因而限制了它的应用范围。在新近的发展中,使用电子全息进行表面实空间成像的技术已有报导,但对非周期性结构的成像仍然受到限制。

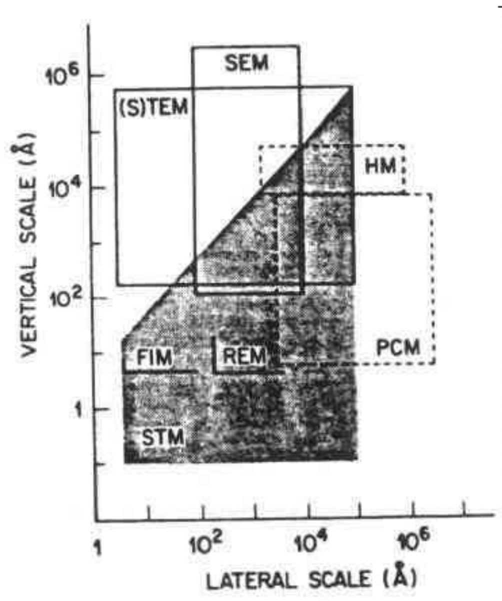


图 11-1　各种显微镜的分辨率。HM:高分辨光学显微镜;PCM:相衬显微镜;(S)TEM:(扫描)透射显微镜;SEM:扫描电子显微镜;FIM:场离子显微镜,等等(Kuk 和 Silverman,1988)

·p.8·

STM 的基本原理如图 11-2 所示。一个原子级锐利的针尖,相对于试样加一偏压,并位于距试样表面≤10Å 处。由于穿过缝隙区域的真空势垒产生电子隧穿,在试样和针尖之间有一纳安级电流通过。这个电流随着缝隙间距增加,以指数形式减少。针尖的运动在三个方向上受压电传感器控制,在传感器上加电场使其变形。在典型的传感元件上,每加～1V,可引发～10Å 的膨胀或收缩,从而可以很容易获得针尖的亚原子级的运动。假定电子态(轨道)局域在每一个原子的位置,则测量在表面上扫描的针尖的反响,可以给出表面原子结构图。结构可以用恒定

电流模式画出，这时记录的是受反馈控制的针尖的上下运动，而在每一个 x-y 位置，隧道电流恒定不变。结构也可以用恒定高度模式画出，这时记录的是隧道电流随位置的变化，而针尖在表面之上保持恒定高度。恒高模式在高速扫描时使用，但只有表面很光滑时才能用。为了得到粗糙表面的形貌，需要采用恒流模式。

图 11-3 显示的是 Binnig 和 Rohrer 制造的第一台 STM 的示意图，其中针尖安装在一个压电三脚架上，试样(S)安在一"虱状物"(L)上。L 是一个器件，通过依次进行静电吸附和压电变形，它带动针尖在台面上漫游。

• p. 9 •

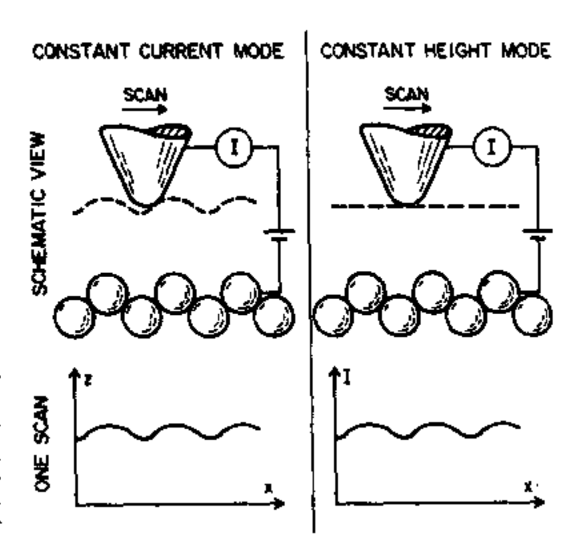


图 11-2 以恒(电)流模式或恒高模式操作时，STM 运作概念的示意图(Hansma 和 Tersoff，1987)

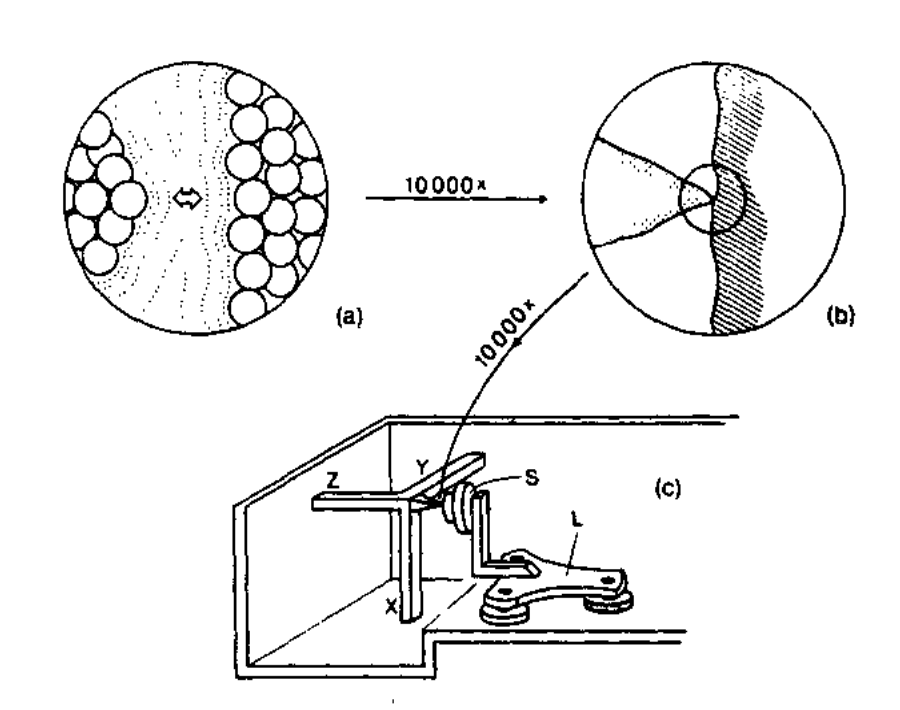


图 11-3 Binnig 和 Rohrer 在 IBM Zurich 设计的显微镜的示意图。图中显示了压电三脚架、虱状物、针尖和试样架(Binnig 和 Rohrer，1983)

使电子结构成像的能力是 STM 的一种天然副产品，它提供了一种测量具有空间分辨的能谱的方法。正如金属-氧化物-金属结点处的隧道谱所显示的(Giaver，1960)，电子是从满态(或能带)过渡到未占据态(或能带)。取决于隧道偏压的符号，电子或从试样流向针尖，或从针尖流向试样。STM 的这一特点如图 11-4 所示，它显示了 GaAs(110)表面上的同一区域的两幅像，它们是用极性相反的偏压得到的。正偏压像和负偏压像相互移动了，这是由于接收隧道电子的局域原子轨道不同。由于块体在表面处被截断，解理面上产生了

再次杂化的类 sp^2 键和表面弛豫。一个填满了的孤对能带局域在 As 原子处，而未填充态与 Ga 原子相伴随。当偏压为+1.9V 的针尖扫描越过 As 原子时，隧道电流达极大；而当偏压为-1.9V 的针尖扫描越过 Ga 原子时，隧道电流也达极大。若针尖停留在某一位置并扫描，则针尖偏压将测出试样和针尖的局部的(联合)态密度。

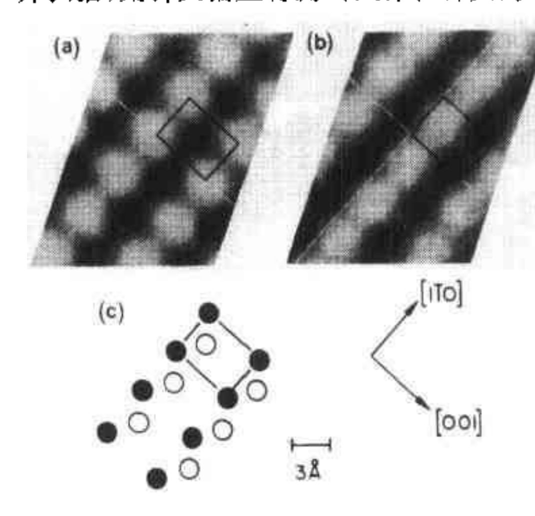


图 11-4 在极性相反时测得的 GaAs(110) 表面的两种图像(a,b)。针尖相对于试样的偏压为正时，As 原子处填满的孤对态成像。相反的偏压，产生 Ga 原子的未被占据的轨道的水平移动图像(Feenstra 等，1987b)

STM 的最普遍的用途，并不要求原子水平的形貌成像，但要求扫描的范围从＜10nm 变到≥1μm。图 11-5 给出了 STM 在介观物理学和实用表面计量学上的应用的两个例子(Denley，1990)。在第一个实例中，STM 被用来测量一些量子点的表面形貌。可以看出，这

• p. 10 •

些点周期性地排列在 GaAs 表面上，每一个点彼此相隔～300nm，高度约为～100nm。第二个实例为一个 6μm×6μm 的集成片的表面。

作为 STM 技术的派生物，原子力显微镜(AFM)提供了一种使锐利的针尖直接(或近乎)接触表面而使表面成像的方法。绝缘的衬底和有机膜更适于用 AFM 成像，因为 AFM 不要求衬底导电。在 AFM 中，针尖安在一个

• p. 11 •

悬臂上，悬臂偏转时，针尖一般接触表面，力则用光学或其它方法监测。接触力一般＜10^{-7}N；以恒力操作时，由压电驱动的试样的高度被调制，维持着悬臂的固定偏转，并将高度随(x,y)的变化记录成像。AFM 能够以原子分辨测量结构；一种新的高纵横比的针尖还可以使处于深处的沟道结构成像(Keller 和 Chih-Chung，1992)。反映 AFM 成像能力的实例有：原子分辨的石墨像(图 11-6)(Rugar 和 Hansma，1990)，退火的 Si 表面的大尺度台阶结构(图 11-7)(Suzuki 等，1992)，以及有机膜的像(图 11-8，见第 13 页)(Garnaes 等，1992)等。

高度定向的热解石墨(HOPG)表面和其它层状材料，广泛地用于 STM 和 AFM 研究中的仪器校定以及用作衬底，这是因为这些材料在空气中通过简单的解理方法就可以获得清洁、平坦和无反应活性的表面。图 11-6 显示的 HOPG 表面证实了 AFM 能够提供与 STM 同样高的横向分辨。此外，应当指出，用 STM 得到的石墨像的对称性与用 AFM 得到的有所不同，这是因为 STM 探测的是电子结构，而 AFM"感知"的是原子间的相互排斥作用。

• p. 12 •

在更大的尺度，用 AFM 测定了退火的 Si(111)近邻面上的台阶的构成。直接通电使 Si 表面闪烁加热到 1200℃，之后在(1×1)→(7×7)的转变温度(T_c=885℃)退火，导致台阶群聚。在超高真空中，在 T_c 上下退火后，在空气中用 AFM 观察了这些区域的微结构，如图 11-7 所示(Suzuki 等，1992)。被平台分散开的台阶带具有 1μm 量级的宽度。在 T_c 以下退火形成大量的亚台阶带；每个亚带具有几个单原子台阶高。这些亚带组成台阶带，带

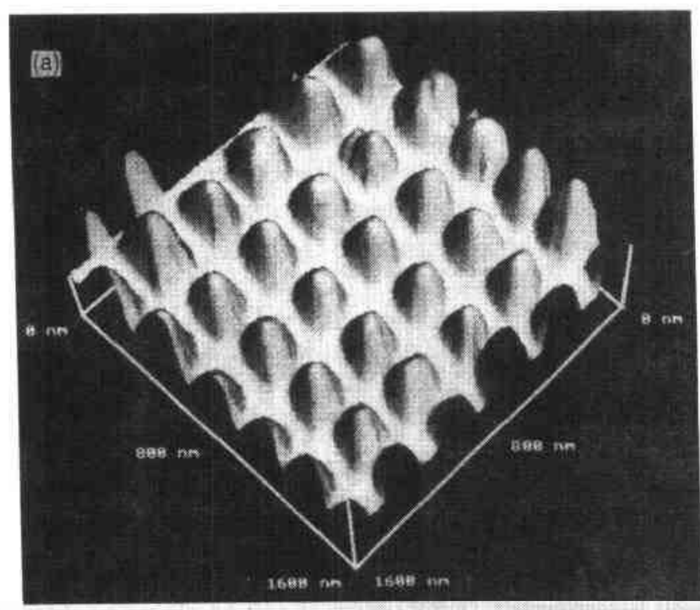
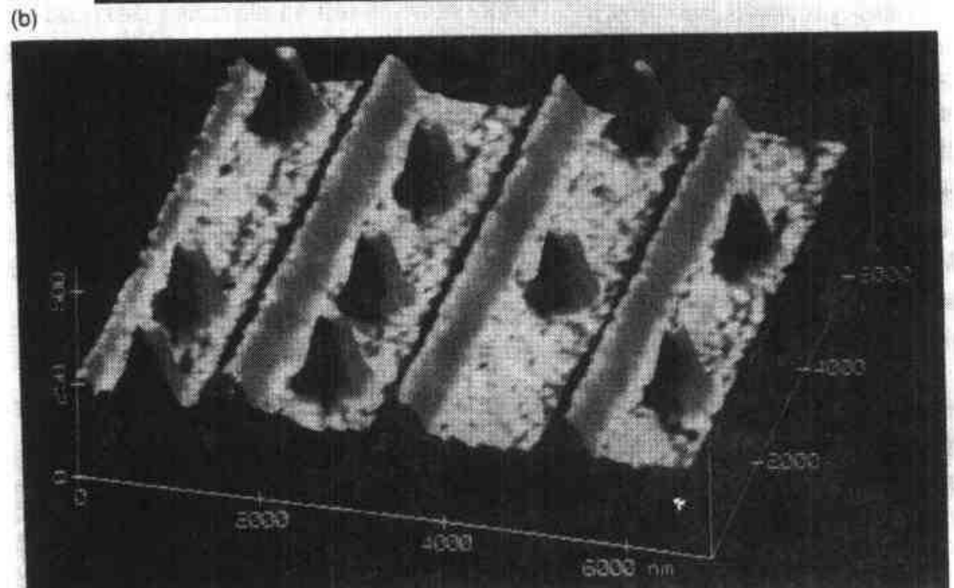


图 11-5　(a)GaAs 表面上高度为 100nm 的量子点的阵列的 STM 像；(b)集成片表面的 STM 像(Denley,1990)



的中央的亚台阶密度高于带的边缘。在边缘处，可以观察到平台变弯。而在 T_c 以上退火，只产生少量的不连续的台阶，并且它们与平台之间的过渡很明锐。在两种情况下，平台的结构是相似的。在较低温度下退火平台变弯，被归因于亚台阶带的形成；它与在较低温度下发生的(1×1)→(7×7)转变具有更大的错向角这一事实有关。

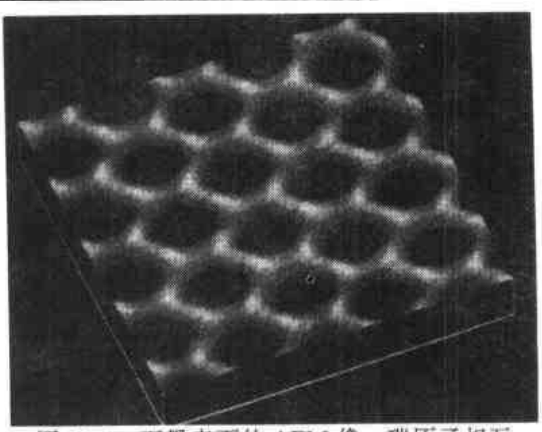


图 11-6　石墨表面的 AFM 像。碳原子相互间隔 1.5Å (Rugar 和 Hansma,1990)

用 AFM 使聚合物膜成像，提供了有关聚合物的分叉、形态和分子之间的相互作用的信息，而且不需要 STM 成像所要求的电

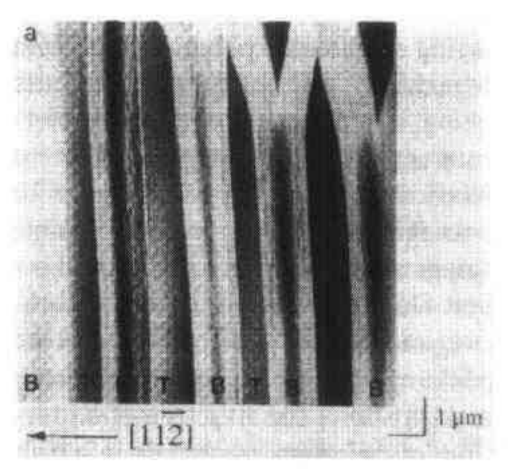
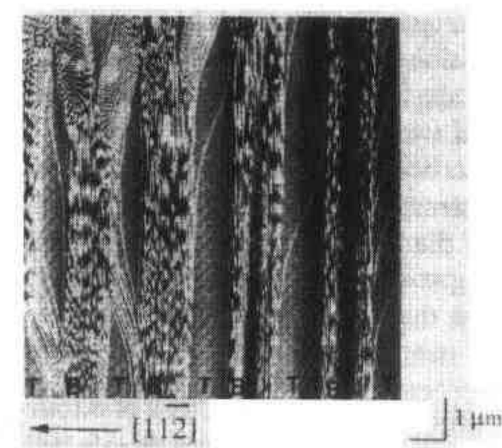



图 11-7 Si(111)的近邻表面的 AFM 像。(a) 闪烁加热表面至 1200℃，895℃保温 5min；(b)或 875℃保温 5min；表面显示台阶束(Suzuki 等，1992)

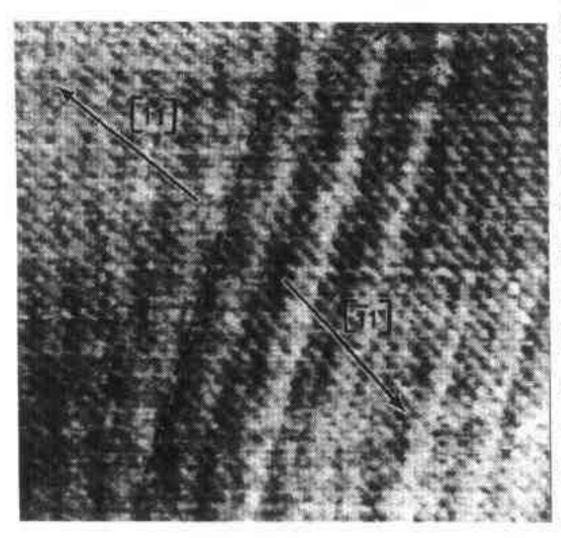


图 11-8 二十烷酸镉的 Langmuir-Blodgett 膜的 175nm×175nm AFM 像。虚线指示的是取向差 ~60°的两个畴的边界(Garnaes 等，1992)

传导。由于 Langmuir-Blodgett 膜在亚微米到纳米尺度有若干可能的技术上的用途，它们的分子结构和组装是一个有重要意义的课题。图 11-8 显示了二十烷酸镉的四层膜的结构，图中成像的是起伏高度<0.2μm 的末端的甲烷基(Garnaes 等，1992)。两个截然不同的有序畴的边界相互有~60°的取向差，而点阵结构几乎直到畴界仍然保持。所观察到的如此有序化的程度使人推断，取向差起源于六角孪生。此外，AFM 在这些膜上还检测出较大尺度的翘曲，它好像是一种平衡的超结构。

本章的前两节，通过讨论在表面科学中的应用，及其向其它科学和技术领域的扩展，对 STM 和 AFM 技术进行评论。对这两种显微镜，我们均以一简明的历史展望开始，涵盖它们理论的和仪器的成果。接着用一节评述了它们在纳米尺度操纵上的某些用途；之后用一节描述了根据 STM 的设计和测量的基本原理发展起来的彼此互补的扫描探针技术。

11.2 扫描隧道显微术(STM)

11.2.1 历史展望

导致发明 STM 的主要一组进展是解决了长期存在的实验上的三个难题。首先，虽然理论能够解释跨越真空缝隙发生隧穿的物理原理，但维持只有几埃量级宽的缝隙所需的稳定性，此前从未实现。以前有关隧穿的测量，是用两个金属电极之间的薄的刚性绝缘结

实现的。其次，虽然使探针在表面上以亚埃的精度定位和扫描可以利用压电传感技术，但在应用于 STM 时需要改进。第三，要创造一种方法，能使试样从远离针尖到逼近针尖至 ~5 Å 以内而不损伤针尖或试样。这一点，是用一个压电/静电“虱形物”进行粗调，之后用 z-向压电传感器对 z-向运动进行细调，而第一次实现的(Binnig 等，1982)。

在 STM 发明之前，也进行过发展表面成像技术的实验，即在反馈控制针尖和试样之间的场发射电流的情况下，用一个非接触的针尖扫描表面。这一概念的公开发表，导致了美国国家标准局(NBS，现改名为国家标准和技术研究所)在 60 年代后期开发出表面形貌仪(Topografiner)(Young 等 1972)。表面形貌仪的最终设计与 10 年后由 Binnig 和 Rohrer 最终发明的 STM 是十分相似的(Binnig 等 1982a，b)。NBS 当时的目的是开发一种在亚微米尺度测量表面的仪器，实质上是一种非接触的高精度探针剖面仪。形貌仪使用了锐利的、机械加工的钨尖，针尖在表面之上约 100 Å 处扫描，它带有足够高的偏压，以场发射模式运作，使电流从针尖流向试样。垂直方向的压电驱动器的反馈控制，维持着发射电流不变；表面形貌通过代表高度的 z-压电偏压(z-驱动电压)，作为 x-和 y-的斜波驱动电压的函数而得到。这一概念被证实是可操作的，如图 11-9 所示，图中绘出了一个衍射光栅的形貌。但形貌仪受到稳定性问题的困扰，这一问题来自消除导致针尖-试样间隙不稳定的振动的困难。不过，在他们的原始论文中(Young 等，1972)，作者们预见到了最终的进展，即用场发射或真空隧穿两种方式之一进行表面成像。从场发射到点接触范围的电流 间距曲线，是在不同偏压下测得的。大约在同一时期，在 IBM 用热电驱动器和铅晶须进行了一些指向类似目标的平行的实验(Thompson 和 Hanrahan，1976)。

在 1982 年发表在《应用物理快报》的文章中，Binnig 和 Rohrer 报道在几种不同的针尖-试样偏压下，第一次观察到了穿过稳定的真空间隙的电子的隧穿(Binnig 等，1982b)。他们把 STM 安装在一个磁浮平台上，如图 11-10 所示，以消除它与安装在由气垫支撑的厚重的台座上的真空系统之间的高频耦合，解决了振动的难题。他们用安装在压电传感器上的钨尖接近铂表面，观测到电流随间距的指数依赖关系和超过四个数量级的变化。这些复制在图 11-11 中的数据证实确已获得真空隧穿。使用 Fowler-Nordheim 关于隧道电阻 R 的表式，则 R 作为间距 s 的函数为

$$R(s) = \exp(A\phi^{1/2}s) \tag{11-1}$$

· p. 14 ·

$A=1.025\text{eV}^{-1/2}\cdot\text{Å}^{-1}$，在一适度清洁的 Pt 表面上得到的功函数值 $\phi\approx3.5$eV。因为金属-绝缘体-金属隧穿一般给出的势垒<1eV，所测得的 ϕ 值证实发生了真空隧穿。Binnig 和 Rohrer 在他们的装置中把所有的重要元件都安装在便于扫描和成像的适当位置，并在文章结尾中指出，他们的目的是应用真空隧穿作为一种获得有空间分辨的图像和电子能谱的方法。

· p. 15 ·

此后不久，Binnig 和 Rohrer 就用 $CaIrSn_4$(110)和 Au(110)表面的单原子台阶像和重构像(Binnig 等，1982a)，以及 Si(111)-7×7 表面的第一个实空间像(Binnig 等，1983b)，证实了 STM 可以作为原子分辨的显微镜，如图 11-12 所示。成像时，针尖在试样上扫描，通过反馈控制针尖-试样间距以保持恒定的隧道电流。用虱形物或压电-静电步行器实行粗调。压电板放在三支金属脚上，它们和金属基底被高介电常数材料绝缘。金属脚被一高电

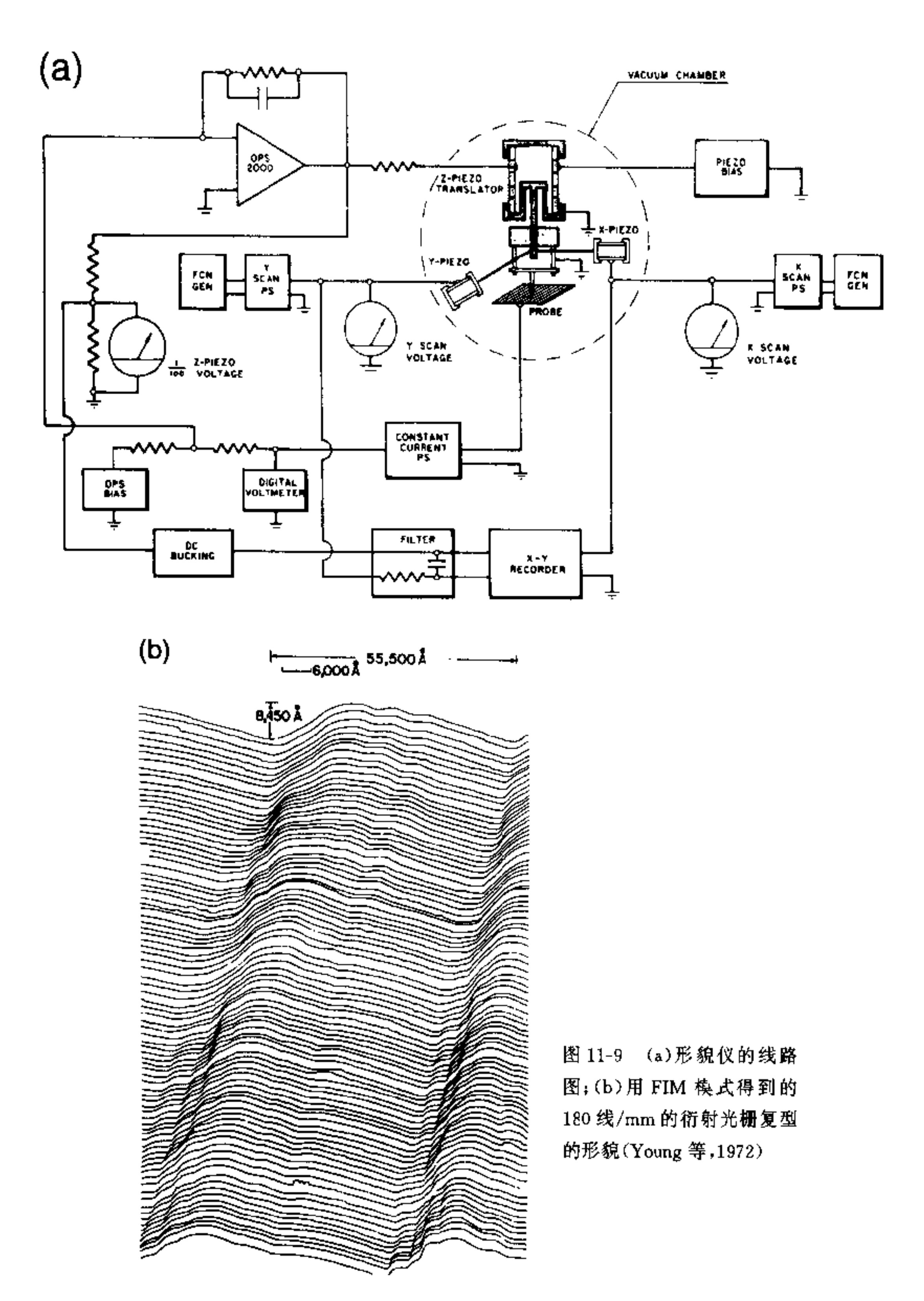


图 11-9 (a)形貌仪的线路图;(b)用 FIM 模式得到的180线/mm的衍射光栅复型的形貌(Young 等,1972)

场吸附在金属板上,并通过适当的脚的吸附程序,导致压电板的伸长和收缩,给出针尖的二维运动。

图 11-12(a)所示的 Si(111)-7×7 表面的像是以 z-压电片的电压作为 x 和 y 位置的函数，用记录仪绘制的图。灰色标度的像描绘出每一个单胞中的 12 个吸附 Si 原子，它们是重构的基础。这一结果表现出的 STM 的能力所产生的影响，立即变得明显起来。实例之一是解决了使人迷惑了 20 多年的 Si(111)-7×7 结构。与 TEM 研究(Takayanagi 等，1985)相互补充，这一工作和随后的研究，为最终获得真实结构提供了关键的信息。此点将在后面作更详细的讨论。

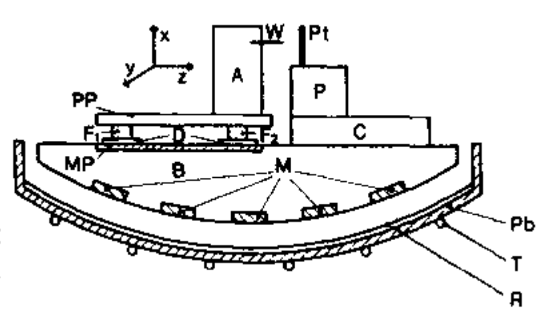


图 11-10 安装在磁悬浮系统上的第一个隧道单元。钨尖(W)固定于安在压电板(PP)的支撑(A)上。静电吸附机制由脚(F)，介电片(D)，金属板(MP)组成。安装在隧道单元基底上的磁铁(M)被液氦冷却的铅钵(Pb)排斥(Binnig 等，1982a)

11.2.2 理论

· p. 16 ·

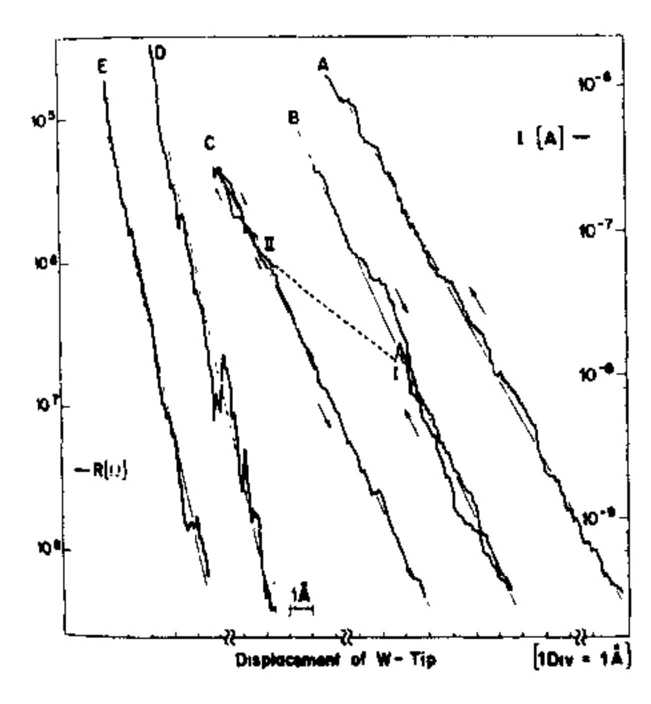
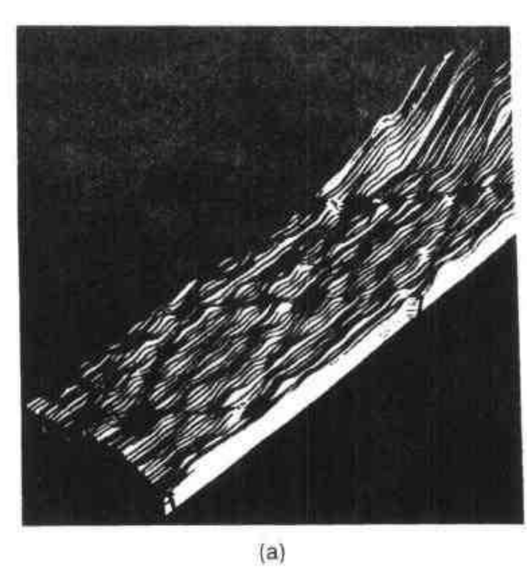


图 11-11 隧穿电阻(左)和隧穿电流(右)与针尖的垂直移动之间的关系；它提供了真空隧穿的第一个证据(Binnig 等，1982b)

STM 像的最惊人之处是能够分辨出表面上的距离的数量级为原子间距的特点。这些特点常常被看作原子的位置；如果这是真的，STM 可以视为测量表面原子结构的工具。然而，持有这种观点而不顾及电子结构的影响，业已证明，对某些结构的分析是危险的。考虑了隧穿过程及试样表面和针尖的电子态的性质后，显然，STM 像真正代表的是表面的局部电子结构和隧穿势垒的空间变化。我们前面对两幅在相反极性偏压下得到的 CaAs(110)表面像的比较(图 11-4)，就清楚地显示了能谱效应在对像的解释中的重要性。根据这一事实可以认为，通过测量清洁、有序区域表面单胞内的不同的位置或缺陷和吸附物附近的 I-V 图，能够得出原子分辨的电子(和振动)谱，进而导出表面的电子态。

这里，我们首先考虑两个导体之间的一维隧道过程，然后推广到三维，以反映球形针尖在起伏的传导表面上的几何学。我们也考虑了从隧穿到点接触模式的过渡，以及高偏压下的场发射式运作；在场发射中，可观察到电子的干涉现象。讨论将涉及到试样和针尖的电子结构的细节，以理解表面的局域电子态的空间成像，包括局部的非弹性隧穿和弹道电子发射显微术(BEEM)；BEEM 可以给出隐藏界面的空间谱的细节。



(a)

(b) (c)

图 11-12 第一幅 Si(111)-7×7 表面形貌像。(a)形貌浮雕图(topographic relief map);(b)顶视灰色标度图;(c)根据实验观测得出的结构模型(Binnig 等,1983b)

• p. 17 •

11.2.2.1 电子隧穿和 STM 成像

取决于给定偏压下的成像模式,STM 像可以是表面上方针尖的 z-高度图,这时需要保持恒定的隧道电流(恒流模式);也可能是针尖在表面上方一个恒定高度扫描时的隧道电流图(恒高模式)。根据隧穿几率的理论模型可以解释所观察到的 STM 的空间分辨及谱的形状。第一个以点电极对隧穿进行理论讨论的是 Tersoff 和 Hamann(1983),这一讨论的基础是 Bardeen(1961)早期的工作。一维表达式的提出开始于计算金属针尖(T)和金属表面(S)的波函数(WFs)之间的隧道电流,如图 11-13 所示。计算用的几何构形如图 11-14 所示。在一级摄动理论中,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mathrm{TS}} f(E_{\mathrm{T}})[1 - f(E_{\mathrm{S}} + eV)]|M_{\mathrm{TS}}|^2 \cdot \delta(E_{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{S}}) \tag{11-2a}$$

此处,

$$f(E) = \exp\left\{\frac{1}{\left[\frac{(E-\mu)}{(k_{\mathrm{B}}T)} + 1\right]}\right\} \tag{11-2b}$$

即,$f(E)$是费米函数,V 为所加电压,M_{TS}为针尖波函数 WF(ψ_{T})和表面波函数 WF(ψ_{S})之间的隧道矩阵元,$\delta(x)$为 delta 函数,E_i 是隧穿不存在时(i=T,S)态的能量,μ 为化学势。

对于很小的隧穿电压(例如针尖和试样之间~10mV)和低温($T = 300\mathrm{K}$,$k_{\mathrm{B}}T \sim 50\mathrm{meV}$),$f(E)$可展开并得到

$$I = \frac{2\pi}{\hbar}e^2V\sum_{\mathrm{TS}}|M_{\mathrm{TS}}|^2\delta(E_{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{F}}) \cdot \delta(E_{\mathrm{S}} - E_{\mathrm{F}}) \tag{11-3}$$

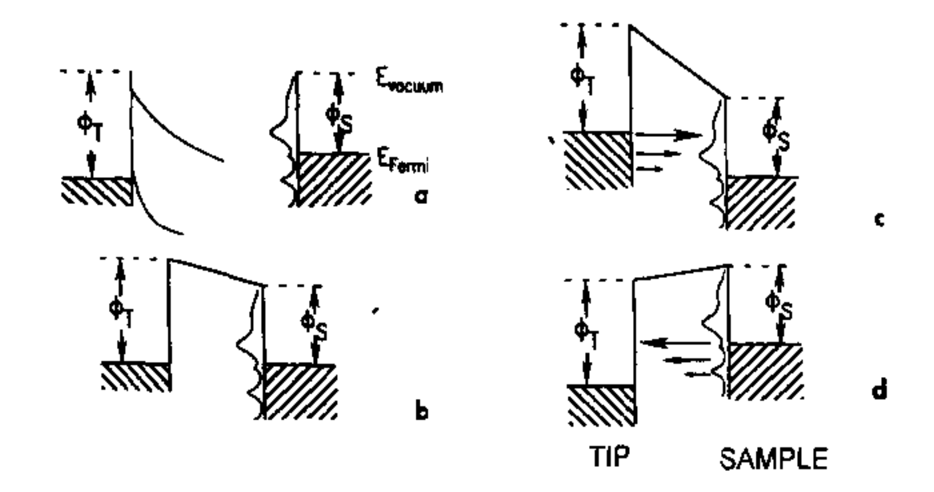


图 11-13 试样和针尖的能级图。(a)试样和针尖互不相关，其真空能级相同；(b)试样和针尖相关，但无势差，费米能级相同；(c)针尖上加一负偏压，$V_t<0$，电子从针尖的占据态流向试样表面的非占据态；(d)试样上加负偏压，$V_t>0$，电子从试样表面的占据态流向针尖的非占据态(Hamers，1989)

· p. 18 ·

矩阵元 M_{TS} 可根据下式得出：

$$M_{TS}=-\frac{\hbar^2}{2m}\int dS\cdot(\psi_T^*\nabla\psi_S-\psi_S\nabla\psi_T^*) \tag{11-4}$$

式中，m 为自由电子质量，积分遍及完全处于针尖和试样之间的真空势垒区域的表面，* 表示复数共轭，而

$$\nabla=\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}$$

分别取 ψ_T^0 和 ψ_S^0 为针尖和试样的波函数，进行一维(平面波)积分，给出了隧道电流与针尖和试样间距的指数依赖关系。如果针尖和试样为同一材料，则在真空间隙中，它们的波函数可写为

$$\psi_S(z)=\psi_S^0e^{-\kappa z} \tag{11-5a}$$

$$\psi_T(z)=\psi_T^0e^{-\kappa(d-z)} \tag{11-5b}$$

式中，κ 为逆衰减长度，即

$$\kappa=\frac{2m\phi^{1/2}}{\hbar^2}\approx 0.512\phi^{1/2} \tag{11-6}$$

此处，ϕ 为平均功函数，单位为电子伏；κ 单位为 Å^{-1}。下式给出隧道电流与间距 d 的指数依赖关系：

$$I\propto\sum|\psi_S^0|^2|\psi_T^0|^2e^{-2\kappa d} \tag{11-7}$$

继续使用图 11-14 中球形针尖构形，利用 M_{TS} 可估计出 STM 可能达到的空间分辨。将表面波函数展开为平行于表面、振幅向真空衰减的平面波，

$$\psi_S^0=\Omega_S^{-1/2}\sum_G a_G\exp[-(\kappa^2+|\boldsymbol{k}_\parallel+\boldsymbol{G}|^2)^{1/2}z]\cdot\exp[i(\boldsymbol{k}_\parallel+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{x}] \tag{11-8}$$

式中，Ω 为试样体积，$\kappa=(2m\phi^{1/2})/\hbar^2$；$\boldsymbol{k}_\parallel$ 为表面波矢，$\boldsymbol{G}$ 为表面的二维倒易点阵矢。

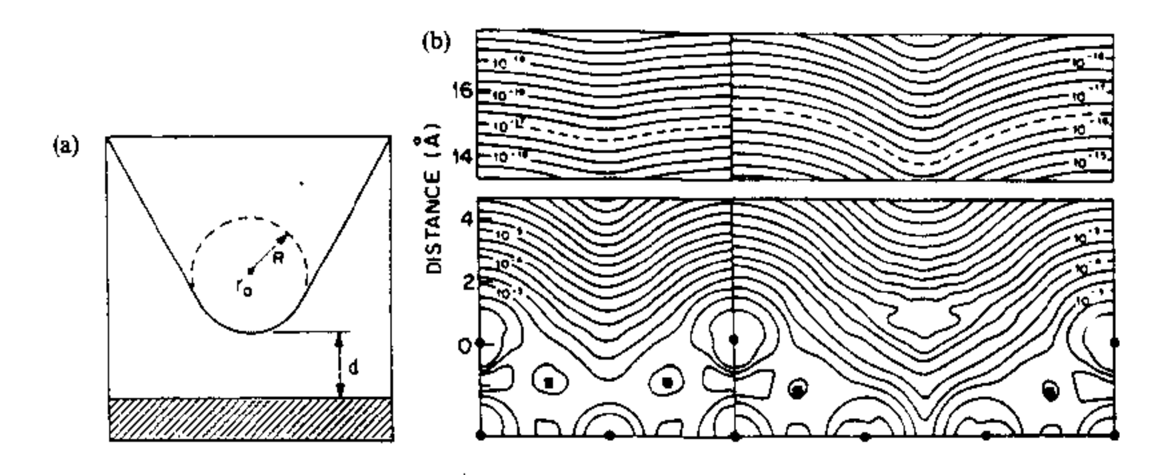


图 11-14　(a)隧道显微术计算用的几何图形，R 为针尖半径，d 为针尖端到试样的距离；(b)在费米能级处的恒电荷密度 $\rho(r, E_F)$ 的等值图；左为 Au(100)-(2×1)表面，右为 Au(100)-(3×1)表面(Tersoff 和 Hamann，1983)

· p. 19 ·

将球形针尖($R \gg k^{-1}$)的波函数以类似的形式展开

$$\psi_T^{\prime} = \Omega_T^{-1/2} c_T \kappa R e^{\kappa R} (\kappa |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0|)^{-1} \cdot e^{-\kappa|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|} \tag{11-9}$$

式中，Ω_T 为探针的体积，R 为针尖曲率半径。由此产生的矩阵元是

$$M_{TS} = -\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \frac{(\kappa R e^{\kappa R})}{(\kappa \Omega^{1/2})} \psi_S(\boldsymbol{r}_0) \tag{11-10}$$

式中，$\boldsymbol{r}_0$ 为针尖曲心的位置。隧道电流为

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \phi^2 D_T(E_F) R^2 \kappa^{-4} \cdot e^{2\kappa r} \sum_S |\psi_S(\boldsymbol{r}_0)|^2 \delta(E_S - E_F) \tag{11-11}$$

式中，ϕ 为试样和针尖的功函数，$D_T(E_F)$为针尖单位体积的态密度。如果不用针尖和试样的严格的波函数，STM 的空间分辨可通过逆衰减长度近似地得出；对 Au(110)-2×1，其横向分辨显示≤5 Å (Tersoff 和 Hamann，1983)，与实验相符(Binnig 等，1983a)。另一方面从理论上研究分辨与针尖直径($2r$)和针尖-试样间距(s)之间关系的工作(Stoll，1984)，得出了垂直衰减-横向周期图，如图 11-15 所示。垂直衰减反映了在不同的 $r+s$ 值之下测得的金属表面的起伏与实际起伏之比。这个数值定量地表明，如果 $r+s$ 增加，正如预期的那样，仪器对表面起伏的灵敏度减少。

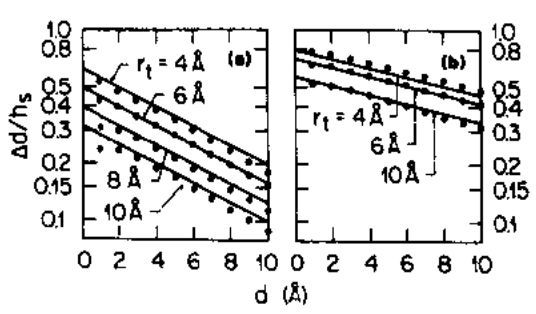


图 11-15　理论得出的一组描述对起伏振幅的灵敏度随针尖半径(r_t)或针尖-试样间距(s)增加的曲线(Stoll，1984)。图中将垂直衰减表示为横向周期的函数

此外，对于很小的偏压，隧穿电导 $\sigma = I/V$，与对应于特殊的针尖位置的，能量在 E_F 附近的表面态密度有关，即

$$\sigma \propto \rho(\boldsymbol{r}_0, E) \tag{11-12a}$$

此处

$$\rho(\boldsymbol{r}_0, E) = \sum_S |\psi_S(\boldsymbol{r}_0)|^2 \delta(E_S - E_F) \tag{11-12b}$$

在下面讨论 STM 谱的性能时，这一观察结果变得很重要。

局部势垒高度

· p. 20 ·

隧道电流的指数依赖关系取决于针尖-试样间距和局部的势垒高度。在一般情况下，假定势垒高度在整个扫描区域为常数；但是，如果在试样表面某一区域吸附的杂质片改变了功函数，针尖将对应于降低了的势垒高度；此时，与形貌无关的结构将出现于像中。考虑到 $A\phi = \mathrm{d}(\ln I)/\mathrm{d}s$，势垒高度对位置的依赖关系可以在扫描过程中独立地提取出来。在恒流模式中，在扫描时频率高于反馈线路切断频率值的情况下，通过调节针尖距离 Δs，可测出势垒高度与位置的关系(Binnig 和 Rohrer，1983；Wiesendanger 等，1987)。用这种方法，功函数的分析和反馈像的获得可分别进行。采用锁相法检测电流讯号，$\mathrm{d}(\ln I)/\mathrm{d}s$ 提供了功函数依赖于位置的信息以及恒流形貌像。

从隧穿到点接触模式的过渡

· p. 21 ·

在密接的针尖-表面距离内，除隧穿外，还存在两种传导模式：电子接触和点接触。虽然对这两种模式可以进行理论模拟(Lang，1987b；Ciraci 和 Tekman，1989)，但在实践中，很难控制它们。这是因为针尖准确的形状以及针尖与表面相互作用的程度，例如是 van der Waals 力，还是其它某种力，都不是十分明确的。将间距定义为原子中心之间的距离，当间距等于原子半径之和时，可以设想会产生结构的不稳定。电子接触模式是指，当针尖接近试样至充分近的距离，以致影响了各自的波函数，导致在 E_F 以上出现针尖诱发的亚能带(Binnig 等，1985)。点接触是指，由于在 E_F 以下产生了亚能带，随着弹道输运起动，能量势垒崩塌。实验上显示，在密接的情况下，在降低了的势垒处，隧穿仍可维持，直到超出某种结构不稳定引起的振荡的 I-V 特征出现(Gimzewski 等，1987)。在图 11-16(a)所示的铱尖和多晶 Ag 表面的 I-z 特征曲线上，隧道电流显示出突然增加，这一点被解释为电子接触的起动。对这种电阻突变的分析表明，接触面积为单个原子。接触将导致表面产生可逆或不可逆的局部改性。对 Ag 尖(尖端为单个原子)密切接近 Ag 表面的计算(Ciraci 和 Tekman，1989)显示了这一过渡的细节[图 11-16(b)]。在针尖与试样的间距为原子半径之和时，电导率在 $2e^2/h$ 附近饱和，此值代表弹道输运的极限。随着接触的半径增加，电导率出现台阶。越过点接触模式，系统稳定在一更具特征的电导-间距曲线上。不过，在电子接触模式中，势垒高度仍然是变化的；由于这种变化，第一个隧穿的亚带，主导着电导率。

态密度效应

考虑单个原于和平坦表面之间隧道电流的空间依赖关系(Lang，1985)及其变化(Lang，1986；1987a)，对电极的态密度对隧道像和隧道谱的影响进行了探讨。电极由一个吸附在平坦的凝胶表面上的碱金属原子和另一个凝胶表面组成(Lang，1985)。对吸附在凝胶表面的 Na 已经确定，Na 的 3s 能级与 E_F 交叉，并通过从衬底吸收电荷而部分地填充(Lang 和 Kohn，1970)。对这一系统的隧穿细节进行模拟后，得出了两个关键的结果，如图 11-17 和 11-18 所示。首先，隧道电流密度等值图表明，电流局域于吸附原子，并由于吸附

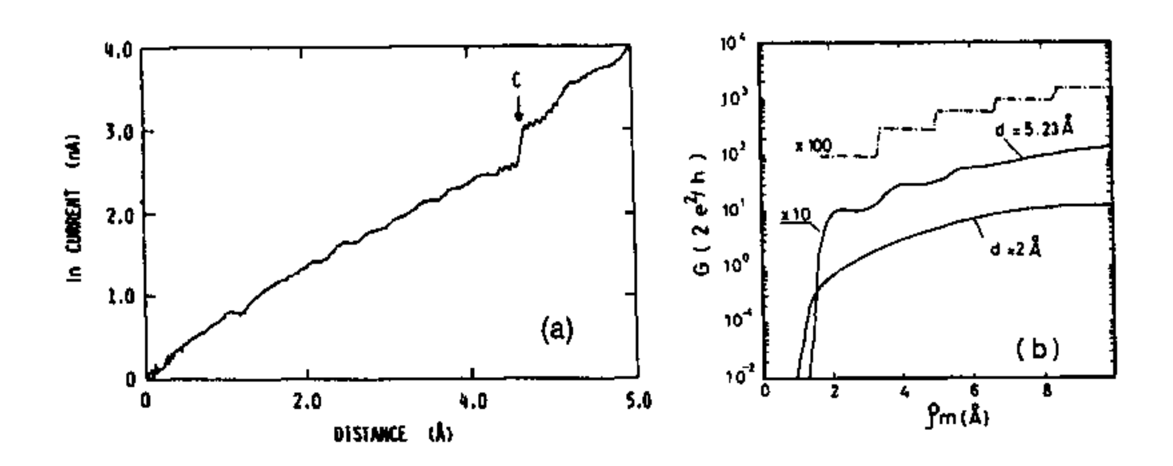


图 11-16 (a)清洁的 Ir 尖和 Ag 表面之间的隧道电流与针尖-试样间距的关系(Gimzewski 等,1987);(b)电导率 G 与由针尖原子确定的孔径直径 ρ_m 在各种不同间距时的关系。此处 $\lambda_F=5.23$。当距离具有费米波长 λ_F 的量级时,理论上预言将出现量子化台阶(Ciraci and Tekman,1989)

原子比衬底突出,而得到大大的增强。其次,隧道电流随 E_F 附近的态密度的增加而增加。在凝胶上吸附 Na 原子和吸附 Ga 原子的态密度如图 11-17 所示。图 11-18 是两个衬底分开 16 Å,吸附 Na 原子处于计算的平衡位置时的 j_z/j_0 等值图,此处 j_z 为沿 z 方向的电流密度,j_0 为无吸附原于时的电流密度。电流密度局限在吸附原子处,是吸附原子的态密度在 E_F 附近的结果。由于各种态的空间性质不同,$m=0$(s 和 p_z)的态,对隧道电流做出了主要的贡献。与 Na 相比,Ca 在 E_F 附近有更大的态密度,因此,在吸附 Ca 原子之上的电流密度,增加 4 倍(Lang,1985)。

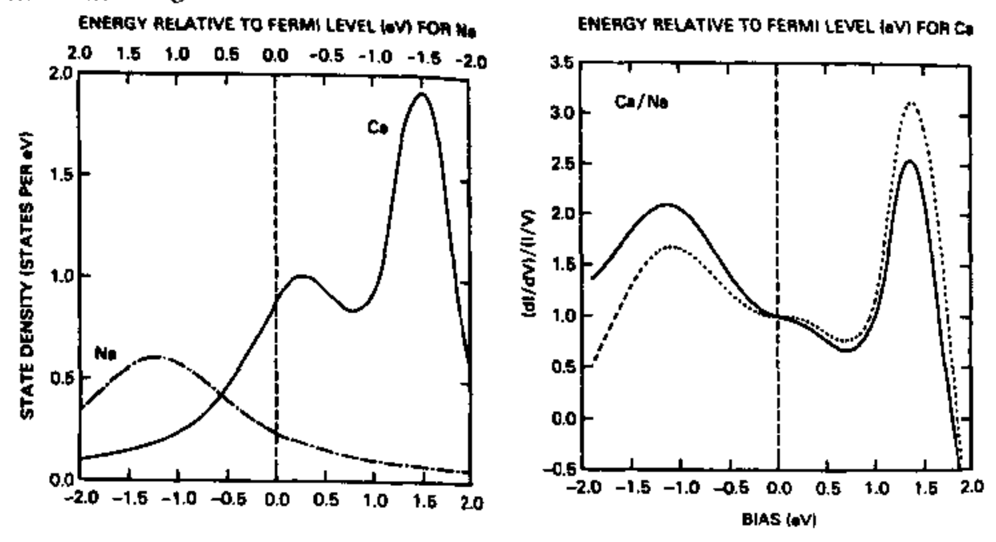


图 11-17 上部:Ca 和 Na 作为金属-吸附原子系统和作为裸露金属时,本征态密度之间的差别。此处,可观察到 Na3s 和 Ca4s 以及 3d/4p 对态密度的贡献。下部:计算得出的 Ca/Na 系统的 $(dI/dV)/(I/V)$ 与 V 的关系曲线(实线),虚线表示针尖和试样的态密度恒定时的情形

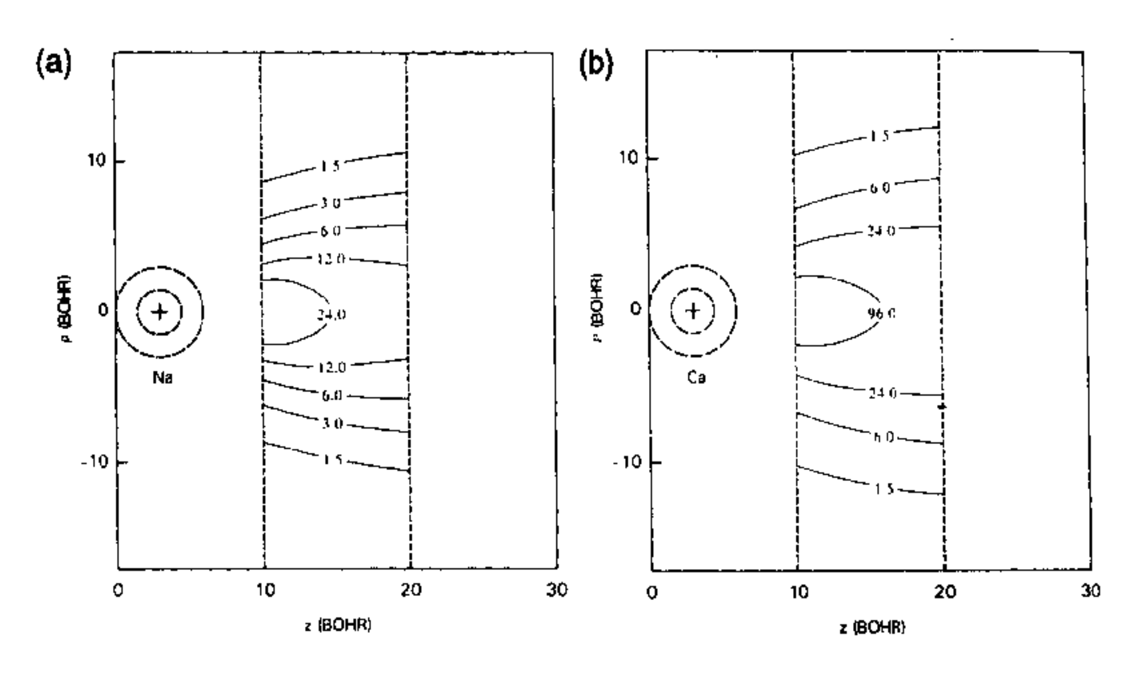


图 11-18 (a)从左侧电极的表面上突起的 Na 原子的 j_z/j_0 等值图；
(b)从左侧电极的表面上突起的 Ca 原子的 j_z/j_0 等值图

在反映某一特定的电子态的偏压之下发生隧穿时，成像电流将由此电子态、以及那些与更低的偏压相对应的电子态控制。不同的电子态对垂直位移的影响，已通过对 Na，S 和 Mo 的计算证实(Lang，1987a)。计算发现，s 和 p 态的贡献最大，而 d 态几乎没有贡献。此外，还对位于吸附原子上方的、态密度降低的区域内、针尖产生负位移的根源，进行了讨论。

• p. 22 •

在显示了隧道电流的局域性质并对金属-绝缘体-金属结构的隧道谱进行模拟后，可以预期，作为针尖-试样偏压的函数的隧道电流，其微分(dI/dV)将给出与局域在原子尺度内的联合态密度(JDOS)有关的函数。图 11-19 是这一计算的结果。图中对针尖与具有恒定态密度的试样之间的隧穿和 Ca 试样与具有恒定态密度的针尖之间的隧穿的(dI/dV)/(I/V)曲线进行了比较。其误差随着待测试样的电子态的宽度而变化；在使用(dI/dV)/(I/V) 曲线时，其误差要比使用(dI/dV)时小。(dI/dV)/(I/V)曲线通常在用 STM 测谱时画出。

11.2.2.2 扫描隧道谱(STS)

E_F 附近的占据态和非占据态

• p. 23 •

在先前的讨论中，最初考虑的情况是，电荷密度的分布反映着表面上原子的起伏。例如，s-轨道的等值图将反映金属表面原子的位置；但由于在表面上 s 能带的扩展性，使得起伏的振幅很小。另一方面，半导体具有方向性的共价键；它们的占据态或非占据态可以扩展至真空，而在能量方面可以同时归属于块体和间隙。假定使用简单的金属针尖，则隧道电流起源于试样表面上的，能量位于 E_F 和($E+eV_t$)之间的电子态。当目的为绘制与可

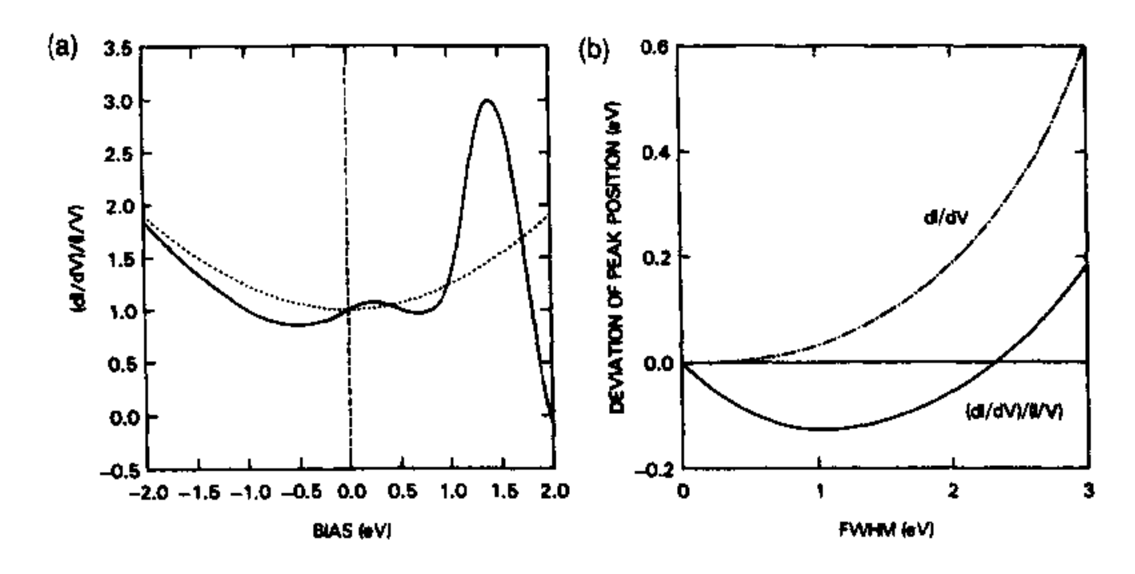


图 11-19 (a) 针尖具有恒定态密度时，由$(dI/dV)/(I/V)$给出的计算的态密度之比较：点线表示表面具有恒定态密度，实线表示表面为 Ca 的态密度；(b) 相对于态密度的实际极大值，由(dI/dV)（虚线）和由$(dI/dV)/(I/V)$（实线）分别计算出的极大位置的偏离(Lang，1986)

能的重构相或缺陷有关的局域化电子态时，必须加适当的针尖-试样偏压，以“调谐”到特定的电子态。为了简化，假定金属针尖有相当恒定的态密度(DOS)。前面讨论过的 GaAs(110)表面在相反极性下得到的恒电流像之比较，描绘了表面上占据态和非占据态的空间局域化(Feenstra 等，1987b)。下一步，通过在每一个原子位置改变偏压，用 STM 记录 I-V 关系；这就是扫描隧道谱(STS)方法。STS 可以测量表面上局部位置的能级，经过处理，绘出单个表面电子态的位置。

作为定域的能谱探针(Hamers，1989；Tromp，1989)，STM 被特别推广用于半导体表面和界面的研究。理论上，正如前面已叙述过的(Lang，1986)，针尖和试样的 JDOS，可以通过在隧道矩阵元中明显地包含它们的函数依赖关系予以考虑。在早期处理依赖于偏压的隧穿时，对石墨的 σ-和 π-能带的空间的特征与隧穿偏压的函数关系进行过计算(Selloni 等，1985)。在真空区计算出的单个波函数的起伏振幅证实，用依赖于偏压的成像法，可以使分立的能态成像。计算还显示，能带结构效应是很重要的。像石墨这样的层状结构材料，在表面的 Brillium 区(SBZ)的边界处具有费米表面结构，其表面波函数为驻波解。这些驻波态所对应的 STM 像，并不反映原子的位置，其起伏的振幅，也不反映原子的起伏。

· p. 24 ·

当新的电子态开始贡献隧道电流时，在 I-V 图上出现了斜率的变化。用微分电导 dI/dV 对 V 作图，给出了态密度的大致情况。虽然图上的特征的强度与态密度的强度之间并不存在简单的对应关系，用$(dI/dV)/(I/V)$或 $d(\ln I)/d(\ln V)$对 V 作图，还是较好地反映了 DOS 中的极大值的位置(Lang，1986；Feenstra 等，1987a)。最好是用$(dI/dV)/(I/V)$作图还有其它理由，即因为 I 和 dI/dV 与针尖-试样间距之间存在着指数依赖关系，以及在零偏压时，dI/dV 会发散。在低偏压下增强测量灵敏度的一种方法是随着偏压的降低，减少针尖-试样间距，以保持结点具有恒定的电阻(Feenstra 等，1987a)。

• p. 25 •

让我们首先讨论在表面上某一点的上方用STM得到的谱，它们是在Si(111)-2×1表面上、在各种试样-针尖间距下测得的一组I-V曲线，如图11-20所示。在图中应当注意的几点是：(1)在与表面的带隙宽度相协调的区域内，特别是在针尖-试样间距为极小时，观察到了零传导。(2)I-V曲线表现出整流行为，即试样偏压为正时的电流，比偏压为负时大。(3)在恒定的电流下，间距-偏压曲线在偏压为～±4V以上时表现出波动。在Si(111)-2×1表面中，表面带隙可以从表面Brillouin区(SBZ)的π-表面能带之间的垂直跃迁导出。远离SBZ中心的态迅速向真空衰减，因此，如果存在着处于SBZ中心的态，则它们将控制着隧穿过程。对于Si(111)-2×1表面，针尖必须抽查非零的$q_{\parallel}$(即电子的波数平行于表面)。抽查的能力取决于逆衰减长度k的大小，它是针尖-试样间距和偏压的函数。当偏压<1V时，逆衰减长度>1Å^{-1}，以致SBZ的角隅处实际均可探测。整流行为可以用针尖导致的电场增强效应解释，它有效地降低了电子隧穿进入Si的未占据态的势垒。在高偏压下，由于自由电子的干涉效应，出现了势垒共振。

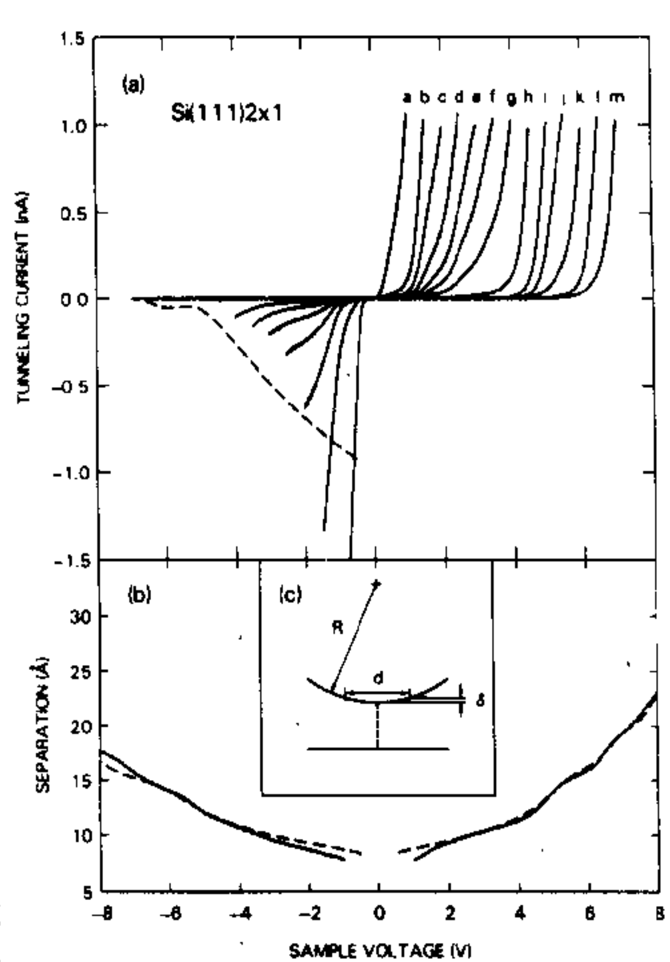


图11-20 (a)针尖固定在(x,y)处时，Si(111)-2×1表面的扫描隧道谱随隧穿距离的变化。从谱a到谱m，针尖-试样间距从7.8Å变到19.5Å；(b)在保持1nA的隧穿电流下测量间距与偏压的关系得到间距值。虚线为理论计算结果，计算时采用的针尖几何形状如图(c)(Feenstra等，1987a)

在针尖扫描过程中，将在很宽范围内改变试样偏压而测得的各种谱进行比较，可以获得表面局域态。在成像的隧穿偏压附近，调节针尖-试样偏压，并用锁相检测器记录dI/dV，首次用STM得到了Si(111)-7×7的电导像(Binnig and Rohrer，1986)。电导像与平均偏压有关；这是因为，正是平均偏压通过反馈回路控制着z高度。电流成像隧道谱(CITS)是另一种获得谱像的方法；成像时，在每一个位置，使用由恒定电流成像的偏压所确定的针尖到试样的距离作为参考高度(Hamers等，1986c)。所选定的偏压，不应对特殊的表面态过分灵敏。采用了试样同步线路(sample-hold circuit)，从面对每幅图，都可以测得在一系列不连续的偏压下的隧道电流。但这样显示的电流像，仅能提供有关表面电子结构的间接

信息，即存在着在解释不同偏压下的恒定电流像时相似的困难。不过，如果电流像之间的差别能显示出来，就有可能显示单个的电子态。实际上，如果对两个相邻偏压的电流像的对数的差别作图，则两个偏压之间的居中偏压的态密度像就得到了。成像偏压的选择仍将影响 CITS 像；对在各种成像偏压下获得的 CITS 像，一般需要进行相互比较，以便通过归一化，消除此种影响。

· p. 26 ·

第一幅演示的 CITS 像，为典型的 Si(111)-7×7 表面态的起源，提供了引人注目的明确的局部像(Hamers 等，1986c)。先前的光子辐射(Himpsel 和 Fauster，1984)和逆光子辐射(Fauster 和 Himpsel，1983；Himpsel 和 Fauster，1984)实验，已经给出了这些表面态的能量位置，但由于这些技术提供的是表面的平均信息，有关电子态的性质是间接推出的。图 11-21 显示了三幅电流像，它们是分别在 0.15V$<V_t<$0.65V，0.60V$<V_t<$1.0V 和 1.6V$<V_t<$2.0V 三种偏压下得到的。这三幅 CITS 像彼此不同，因为它们分别代表不同的表面态——吸附原子态、悬键态和背键态。为了进一步说明这一点，比较了 7×7 单胞中不同位置的 CITS 谱，如图 11-21 所示。CITS 谱的“平均”与紫外光电子谱(UPS)和逆光电子谱(IPES)相仿。而与位置有关的谱，则显示了每一个谱特征的起源。CITS 像和在低偏压下得到的 STM 像都显示 7×7 单胞中的层错半区和无层错半区是不同的。这表明，在详细说明电子结构时，必须考虑原子的堆垛顺序的贡献。低偏压下的两种极性的 CITS 像相似，这一结果支持关于存在金属态的预言。对吸附原子之间的悬键态的观测，进一步支持二聚物-吸附原子-堆垛层错(DAS)模型(Takayanaki 等，1985)；在这个模型中，吸附原子层下面存在悬键，这涉及到 Si(111)-7×7 的表面化学。

在实空间以原子分辨测量电子谱，消除了将局部缺陷对电子结构的贡献难以从理想有序表面的本征电子结构中区别出来的困难。例如，图 11-22 显示了沿着 Si(111)[1]-2×1 表面的二聚物列的、靠近缺陷的、相邻位置上测得的一组谱[1](Hamers，1989)。对 Si(100) 表面，在下节有更详细的讨论。逼近缺陷时，能隙减少，在缺陷处这种影响最大。这种空间分辨的谱直接显示了缺陷在 E_F 处诱导电子态，从而产生了被半导性区域分开的金属区。

较高偏压下的谱

· p. 27 ·

被称为像态的表面电子态是一种束缚态，它是基体对其表面附近存在电子的反响。像态会被沿表面的平移不变性和表面的折射性改变，形成由下式给定的类氢能量系列：

$$E_n = \varepsilon_n + E_{n,\mathrm{corr}} + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m_n^*} \tag{11-13}$$

式中，n 为主量子数，ε_n 为结合能的类氢分量，$E_{n,\mathrm{corr}}$反映对自由电子运动的偏离，m_n 为有效质量，$\boldsymbol{k}$ 为平行波矢。基体对加偏压的针尖的反应是产生像电荷，导致针尖与试样之间相互吸引(Binnig 等，1984)。此外，间隙中的强电场，通过增加能级的间隔，和扩展真空能级以上的像态，而改变着像态谱(Binnig 等，1985)。实验显示(Binnig 等，1985)这些像态是可观测的，它们在高的试样偏压下，在金属和半导体表面的隧道传导中，表现为强峰。这些

1) 此处原文似有误。Si(111)应为 Si(100)；图 11-22 并未显示文中所述内容。——译者注

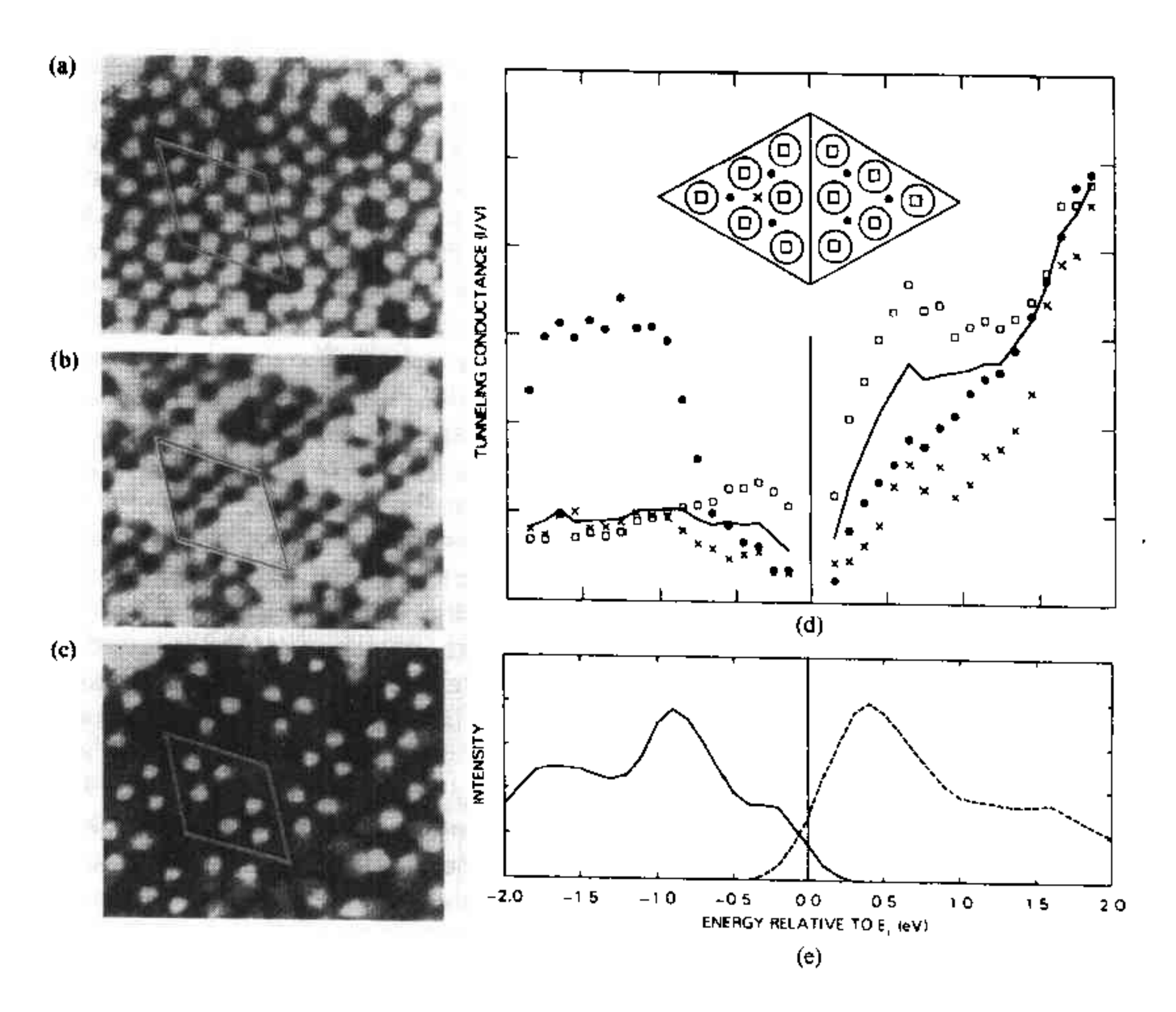


图 11-21 (a)—(c)为用 CITS 模式得到的 Si(111)-7×7 表面的局部谱像：(a)0.15V<V_t<0.65V；(b)0.6V<V_t<1.0V；(c)1.6V<V_t<2.0V。(d)与位置有关的 CITS 谱与(e)光子辐射谱(实线)和逆光子辐射谱(虚线)之比较(Hamers 等，1986c)

峰的出现，遵循所预期变更的类氢系列，在真空能级以上扩展了若干电子伏特。此外，这些峰还会由于间隙变化而导致的场强改变而移动，因此，逆光子辐射将对应于像态谱的零场极限。

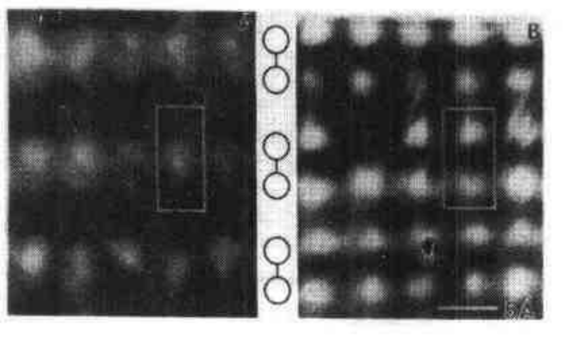


图 11-22 Si(100)-2×1 表面的恒定电流像；其占据态形貌像显示出原子间的二聚物键(V_t=1.6V)；其非占据态的电流像显示出二聚物原子附近电荷的局域化(V_t=−1.6V)(Hamers，1989)

在电子能量高于隧穿势垒高度的场发射范围加偏压，势垒中可能形成驻波。因此，STM 可以作为电子干涉仪，利用它会随着电子动能和/或试样-针尖间距的变化而产生隧穿传导结构(Becker 等，1985a)。这一点，可以从图 11-23 看出。图中将 W 尖和 Au 表面之间，在恒定的隧道电流下的电导和间距，相对

偏压作图，形成了很宽的动力学区域；在 dI/dV 中可看到 11 个振荡，它们与间隙中的电子波函数的驻波解相对应；对这些振荡，在考虑和不考虑像效应的两种情况下，从理论上进行了模拟。上述观测，除了具有基本的量子力学价值外，还提供了一种测量功函数和针尖-试样绝对间距的方法，这是很重要的。电子驻波干涉仪不仅可用于针尖-试样间距的测定，而且可用来在超薄膜中形成驻波，为隐藏界面提供反差。这一点，已用生长在 Si(111)

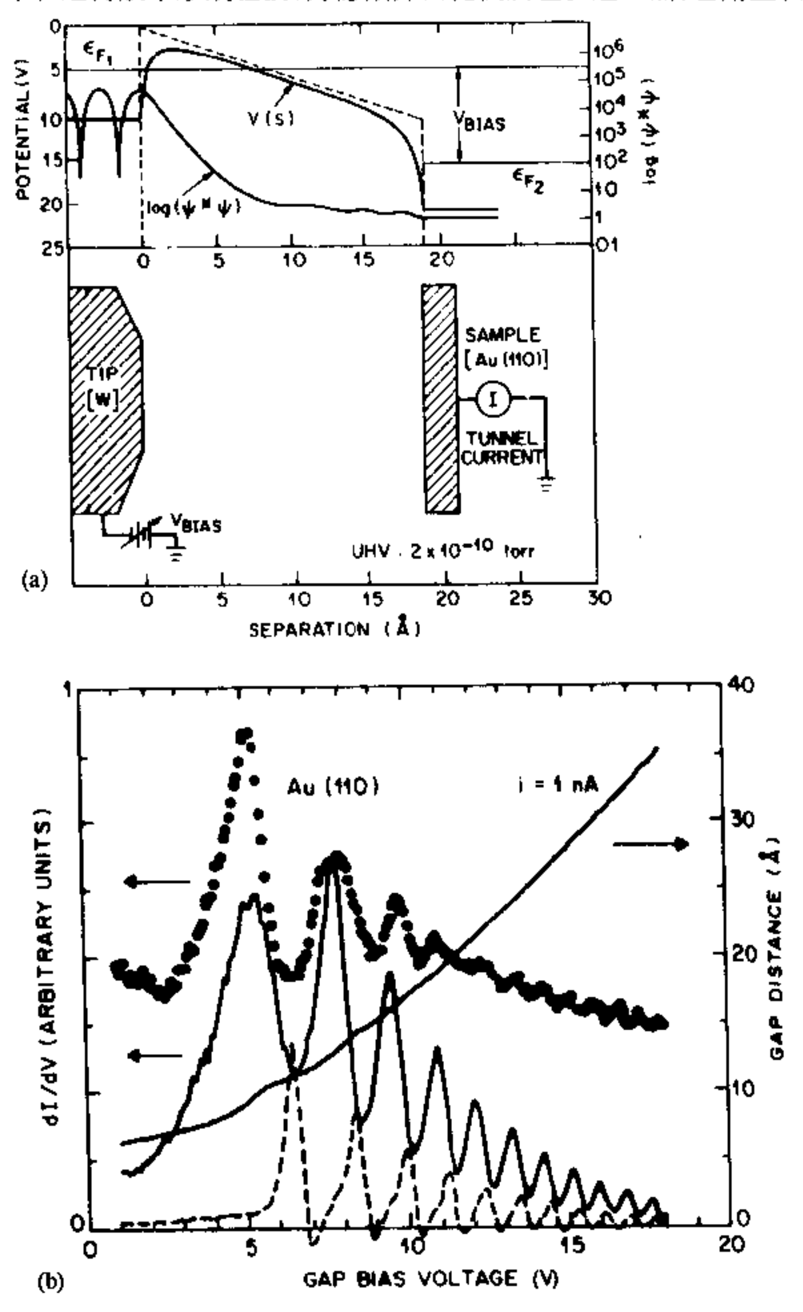


图 11-23 (a)计算隧道间隙中驻波振荡的实验几何图及势能图；(b)dI/dV 和间隙距离与偏压关系的测量结果，及其与理论曲线之比较：实线和虚线分别表示考虑了和未考虑像电位贡献的两种情形(Becker 等，1985a)

上的 $NiSi_2$ 超薄膜进行了演示(Kubby 和 Greene,1992)。

11.2.2.3 非弹性隧道谱

• p. 28 •

用 STM 探测表面上的占据的和未占据的电子态以及特殊的位置所涉及的是穿过真空间隙的弹性隧穿。可以设想,通过真空隧道间隙的电子,也会产生振动的或电子的激发,其过程类似非弹性电子隧道谱(IETS)。来自针尖的局域化的电子流,可以作为探测单个吸附质的局部键合环境的一种方法。由于这个原因,对振动的相互作用,已经从理论上进行过讨论(Persson 和 Demuth,Persson 和 Baratoff,1987;Baratoff 和 Persson,1988)。非弹性损失,表现为以弹性讯号为坐标的某一能量处的微分电导的斜率的变化,而被观测到。这类测量,有可能提供恰好位于针尖之下的、吸附分子的一个片段的振动的或电子结构的特征,即使它在特定的偏压下成像是"看不见的"。在表面化学中,这类测量可以提供表面活性位置反应的信息,这些活性位置可能正处于或接近于台阶或缺陷处。

• p. 29 •

由振动激发的非弹性隧穿的理论处理,可以从应用于电子能量损失谱(EELS)(Ibach 和 Mills,1982)的类似表达式中导出,此处非弹性讯号的强度,一般为弹性背景的<1%。非弹性隧穿谱要求高的信噪比。对金属表面上的化学吸附质,计算(Persson 和 Baratoff,1987)预言,在 E_F 附近,由吸附质诱发的共振,可使非弹性讯号增强 10 倍。此外,在确定针尖-试样之间波函数的耦合时,必须考虑对称性。当人们将通过针尖和试样之间的电流与振动的弛豫时间进行对照时,已经注意到,在激发的振动态中,可探测到许多吸附质。这种利用 STM 演示的非弹性隧穿,已经得到了令人信服的证实。

调整上述概念,也可以对从针尖发射出的电子之间的相互作用诱发的等离子模进行观测。Ag 表面上的隧道电子和场发射电子的非弹性相互作用,已经证明可以诱发光的发射(Berndt 等,1991),如果把光发射相对扫描针尖位置作图,就可以绘出非弹性激发的起源区域。

11.2.2.4 弹道电子发射显微术(BEEM)

• p. 30 •

弹道电子发射显微术,将电子隧穿与穿过超薄金属膜的弹道电子输运相结合,使隐藏的金属-半导体界面的不均匀性成像(Bell 和 Kaiser,1988;Kaiser 和 Bell,1988)。作为能谱技术,BEEM 具有测量局部 Schottky 势垒高度(SBH)和此类界面的电子结构的性能。BEEM 以三电极方式运作,如图 11-24 所示。来自针尖的隧道电流 I_t,注入薄的(~100 Å)金属层(基底);该金属层淀积在半导体表面(收集极)上。考虑基底接地、针尖加偏压 V_t 的情况:随着偏压的扫动,当收集极的电流不为零时,到达一个阈偏压,它代表一个局部的 SBH。这些穿过金属薄层,经历了弹道输运的电子并未损失能量。根据简单的理论,在热垒阈值以上,当 I_t 由反馈控制的针尖-试样间距固定时,收集极电流随 V_t 而线性变化。用这种模式,接近阈值的和远在阈值以上的电子态均可表征。必须认识到,取决于淀积层的品质和厚度以及系统的温度,有必要考虑电子-电子以及电子-声子之间的散射效应。

由于动量和能量在有序的界面处必定守恒,弹道电子被向前聚焦后,给出了高度的空

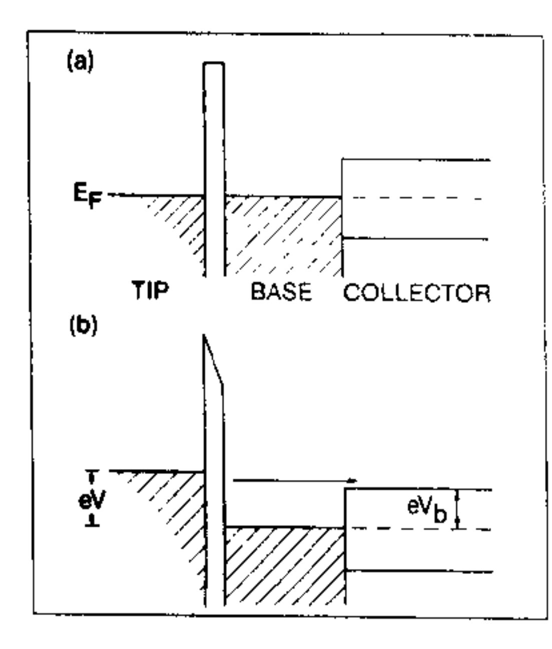


图 11-24 BEEM 实验的三极图：
(a)零隧道偏压的情形；(b)隧道偏压高于势垒高度(Kaiser 和 Bell,1988)

间分辨。因此，具有不同势垒高度的区域，可以通过针尖在高于某种名义上的 V_{SBH} 的偏压下扫描，并测量 I_c，而区别出来。这种像，不仅含有由 SBH 的差别引起的特征，而且可能同时含有表面和界面的几何变化的信息。表面形貌可以通过对准同时获得的 STM 像进行处理得到，但界面结构的表征则困难得多。

BEEM 的基本思路是：起初针尖和基底都具有自由电子态密度，半导体有抛物形导带极小(CBM)。穿过基底的电子受到的散射可以忽略，到达结构有序的界面时能量(E)和横向动量(k_t)守恒。满足这两个条件而进入半导体的电子，在穿过金属基底时，相对于界面法线只有很小的角偏离；这是因为电子的横向动量是受到限制的。相对于界面法线的临界角，可定义为

$$\sin^2\theta_c = \frac{m_t}{m}\frac{(V_t - V_{SBH})}{(E_F + V_t)} \quad (11\text{-}14)$$

式中，m 为自由电子质量，m_t 为平行于界面的电子有效质量。

横向动量的范围可以根据"横向能"E_t 写出：

$$E_t < \frac{m_t}{(m - m_t)}[E_x - E_F + e(V - V_b)] \quad (11\text{-}15)$$

式中，E_x 为与垂直于界面的电子波矢分量有关的能量。

小的临界角提供高的空间分辨。例如，在 Si 上的 100 Å 厚的 Au 层，产生～4°的临界角；此时，扫描针尖(注入器)所提供的界面处势垒高度的不均匀性图的横向分辨为～10 Å。收集极的电流为

$$I_c(V) = RI_tCD(E_x)F(E)\mathrm{d}E_F\mathrm{d}E_x \quad (11\text{-}16)$$

式中，$E_{max} = E_t$，$E_{min} = E_F - e(V - V_b)$，即克服 Schottky 势垒的最小能量，$V_b$ 为基底电压。这一表达式，给出了注入电流 I_t，与作为和能量无关的散射因子的散射电阻 R 之间的线性关系。稍高于阈值，$I_c \propto (V - V_b)^2$；V 很大，$I_c \propto (V - V_b)$。拟合 $I_c \sim V$ 数据，可得到势垒高度。

· p. 31 ·

正如 STS 提供了测量表面电子态的方法一样，BEEM 可用于测量界面的电子态。作 $\mathrm{d}I_c/\mathrm{d}V \sim V_t$ 图，使得对 $I_c \sim V_t$ 的表观线性关系的偏离明显起来；这种偏离可以用界面能带结构解释。多重微分电导阈值的存在，意味着存在多个电导通道。第一个阈值与势垒高度相关，随后的阈值反映了界面的其它特点。

对 BEEM 的更完善的理论处理，考虑了影响收集极电流的几种因素(Ludeke 等，1991；Ludeke，1993)。特别是在基底中，电子的平均自由程产生衰减因子，它与电子的能量之间有指数关系。跨越界面的穿透几率取决于两个因素：一是由于界面粗糙或外延不善

造成的动量守恒程度；二是跨越突变的势台阶时的量子力学穿透因子。由于电子-电子散射造成基底中的准弹性散射，使入射到界面上的电子的动量分布变宽。此外，当拟合数据时，与温度有关的变宽也必须考虑。对所有这些因素进行模拟后，导致 $I_c \propto (V-V_0)^{5/2}$，而不是 $I_c \propto (V-V_0)^2$，并使界面处的 BEEM 数据得到了极好的拟合，这表明，以上的考虑是很重要的。

11.2.3 仪器

· p. 32 ·

STM 是一种近场成像仪器，它基于原子级锐利的探针和试样表面之间的隧穿原理而运作。通过隧穿过程中针尖在表面上横向扫描，以恒流或恒高模式得到表面的像。隧道电流 I_t 与针尖-试样间距 s 有近乎指数的依赖关系：隧穿几率与 $e^{-2\alpha s}$ 成正比，对于势垒高度 ~4eV，α~1 Å^{-1}。s=10 Å 时，I_t 具有 1nA 的量级；间距每变化 1 Å，I_t 减少~10 倍。随着针尖在表面上扫描，以~0.01 Å 的准确度维持稳定的隧道结，是 STM 运作中最为苛刻的问题；因此，要求仪器具有很高的机械稳定性。此外，由于针尖和试样一般安装在彼此相距远比针尖-试样间距大许多位置，热漂移必须补偿；还必须具有高度抗震动和抗冲击的隔离措施。STM 主机(head)的设计一般要符合不同的测量操作所要求的指标：恒温与变温，原子分辨与宽的扫描范围。为了符合这些要求，第一步是在 STM 主机中设计一种刚性结构，在使用材料上，考虑保持热膨胀系数的均匀性。这样将使仪器具有高共振频率，有助于隔离周围的振动；而均匀材料提供良好的热漂移特性。显然，针尖的结构与制备，对获得原子分辨的像是很重要的，为此，已开发和试验了几种制备的方法。STM 操作中的关键技术问题之一是如何实现针尖对试样的粗接近，它要求间距从宏观距离变到隧穿距离。这一要求大体支配着显微镜的设计，已有几种办法(机械的或机电的)成功地解决了这个问题。探针的微动，通常是使用在三个正交方向上都可分别运动的压电传感器来实现的。使用低噪声的驱动线路，电控制可做到近接至≤0.01 Å，其电子学线路含有低噪音的电流前置放大器。在恒流模式中，随着针尖在(x,y)平面上扫描，通过调节 z-压电元件，隧道电流的反馈线路控制着针尖的高度。扫动针尖，固定或变动针尖-试样间距以及其它数据的获取，都是通过微机实时完成的；像的分析和处理，既可用同一微机进行，也可输入到工作站或主机上完成。本节将对 STM 系统设计中的这些基本构件进行讨论，并示意地将它们展示在图 11-25 中。

11.2.3.1 显微镜的设计：STM 主机

使试样进入隧道状态的定位，是用一种粗进的方法从几个厘米之外开始的。一旦进入隧穿范围，一般用压电驱动器实现细调。对于各种不同的显微镜，粗进可用机械的或非机械的方法，一般是使试样朝固定在压电驱动器上的针尖运动。如果用纯机械的粗进系统，则与外界的机械连接，必须与扫描中的显微镜隔离，以消除耦合。粗调用的步进装置必须足够小，以与 z-压电片的延伸极大相适应。粗进也可通过一虱状物用电机的方法实现，如前所述，它利用压电基底的滑动-粘合惯性机制，或使用压电渐进螺杆。

· p. 33 ·

细动用于测量时试样最终接近针尖和针尖的扫动。图 11-26 展示了几种细动的方法。

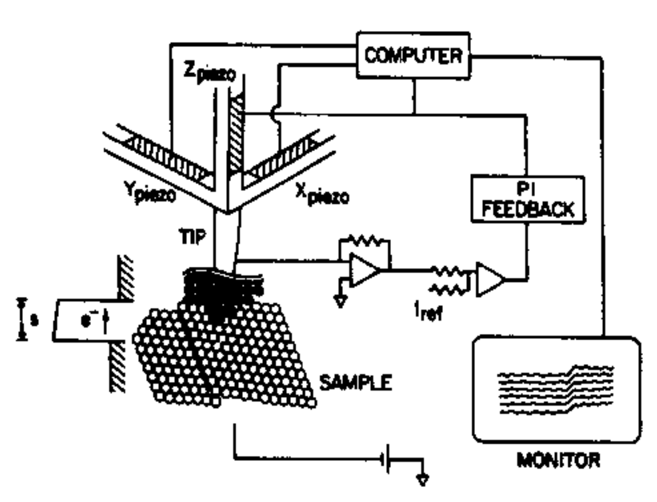


图 11-25　STM 系统的主要构件示意图。原子级锐利的针尖相对于试样加一偏压。在恒流模式中，通过计算机控制 x 和 y-压电偏压，使三维的压电扫描器在表面上扫动。随着针尖扫动，经过放大的隧道电流与一参考讯号进行比较，其结果作为修正讯号，被反馈，以控制 z-压电元件的偏压。这个修正讯号也为计算机提供高度信息，使它在监视器的显示屏幕上成像(Kuk 和 Silverman，1989)

针尖的扫动最初是用压电三脚架实现的，每支脚的伸长提供 x,y,z 的三维运动(Binnig 等，1982a；Demuth 等，1986；Sakurai 等，1990)。此后不久，一种分割的筒式压电元件用其伸长于 z-运动，用其弯曲于 x,y 运动(Binnig 和 Smith，1986；Lyding 等，1988；Snyder 和 de Lozanne，1988)；一种双层压电晶片驱动的三脚架(Blackford 等)，或微加工制作的双层压电晶片(Akamine 等，1989)，也被分别采用。较小的和较轻的元件，会增加元件的共振频率，但减少热梯度效应。在微米尺度的扫描范围，正交运动中的交乘效应是很小的。由于每伏具有几十埃数量级的灵敏度，使得在 x-或 y-方向上每步为 0.1Å 的运动。极易通过独立运作的放大器来控制；每个放大器通过数据采集微机，与用于屏幕扫描的数字至模拟转换器相连接。

在引言中，我们介绍过 Binnig 和 Rohrer 为第一台 STM 而精心制作的装置中，使用的是磁悬浮，虱状物和三脚架(Binnig 等，1982b，1983b)。本节讨论的是另外几种设计，它们反映了设计思想的变化和仪器的发展。

• p. 34 •

图 11-27 所示的 Sakurai 等人的 UHV-STM(Sakurai 等，1990)效法 Demuth 的设计(Demuth 等，1986)。试样安装在双绞链转动的倒转机构上，使试样可以迅速从垂直方向接近针尖，直到(右)试样臂(借助轴心 A)转动吊落下来，静止在靠近针尖又比针尖略为凸起的制动杆上。转动臂允许试样可接受其它表面探针，例如低能电子衍射(LEED)和俄歇电子能谱(AES)的检测。针尖还可以被可移动的场离子显微镜观察。一旦试样静止在制动器上，使用两种粗进方式。首先，利用第二枢轴 B 和制动器之间的机械效益(~40：1)，用精细螺杆转动试样臂使试样进入隧穿范围。其次，由于反馈激发，试样将被电致伸缩驱动器(可运动约 12μm)和 z-压电驱动器驱动而伸长，直到感知隧道电流。一旦进入隧穿状态，机械驱动将被隔离，以消除外界振动；电致伸缩驱动器保持固定不变，针尖的运作受精调控制。

• p. 35 •

首先用于低温下成像并采谱的 STM 设计之一，如图 11-28 所示(Fein 等，1987)。将装置放入用液氦冷却的冷阱中，其周围用超导磁铁环绕，整个设计必须小型紧凑。对选用的材料，要求具有尽可能小的热膨胀或热收缩差，以保证整个单元在室温和液氦温度之间循环变动时，针尖不破碎，并能获得满意的粗接近。由于钼有很低的热膨胀系数，它被作为大

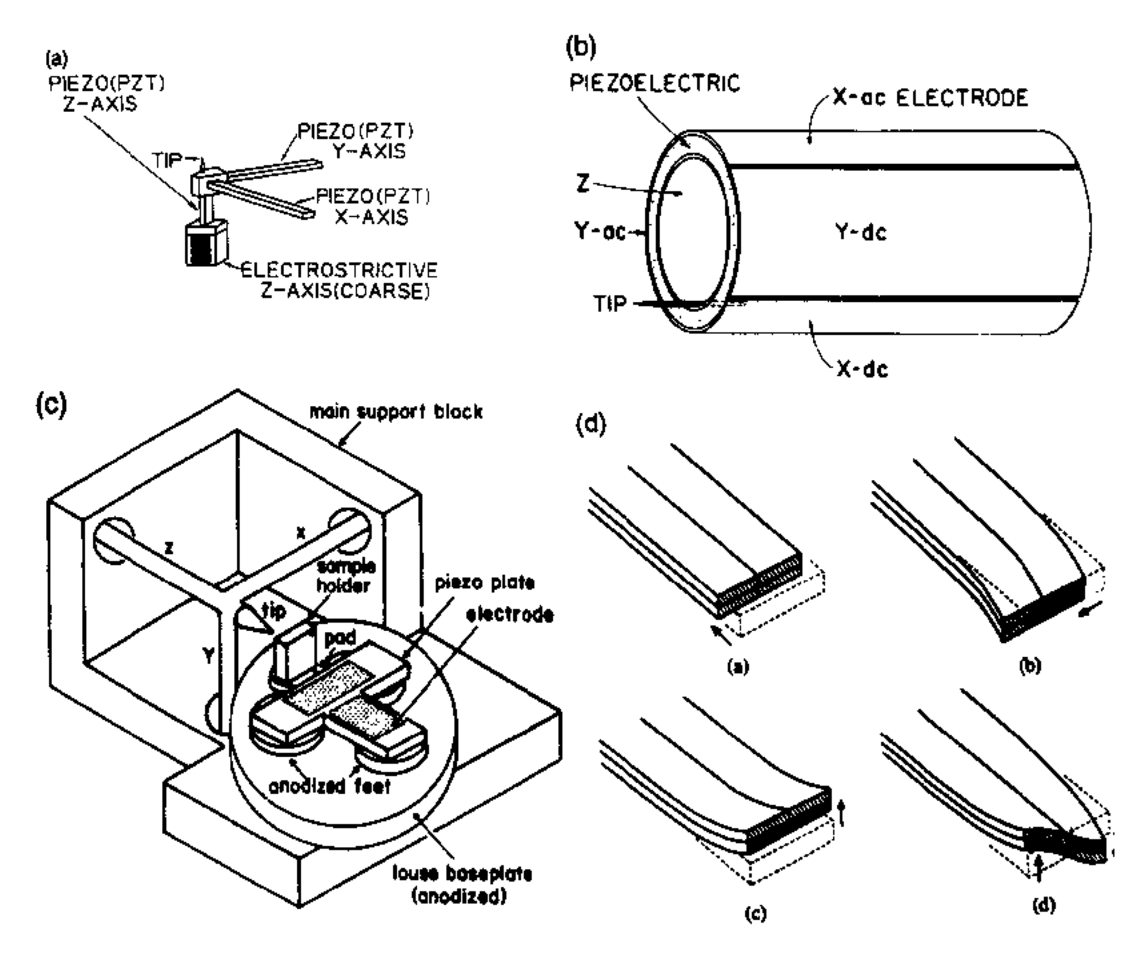


图 11-26 (a)由电致收缩元件进行粗调,由压电三脚架使针尖在三维精确地定位(Sakurai 等,1990);(b)由一个四等分的筒形压电元件提供 x,y 和 z 运动,在此情况下,针尖离轴安装(Binnig 和 Smith,1986);(c)安装在主支撑块上的双层压电晶片(隐藏在块中)驱动着三角架(Blackford 等,1987);(d)微加工的压电驱动器,可进行纵向、横向、垂直弯曲及扭转运动(Akamine 等,1989)

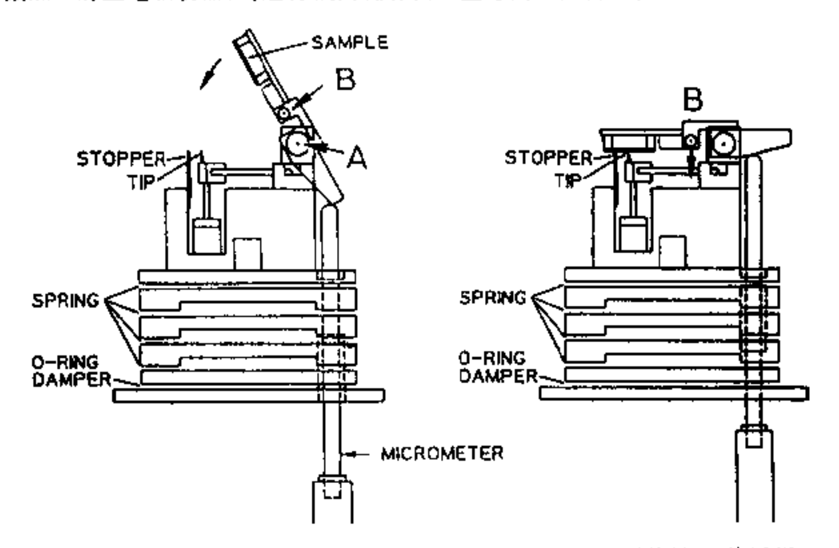


图 11-27 具有双绞链试样近接装置的 UHV-STM,可用绞链 A 使试样接近针尖,然后用绞链 B 实现精确的机械接近(Sakurai 等,1990)

多数部件的用材。在试样放入冷阱之前，通过简单地偏转悬臂试样载体以实现粗接近。细近接通过薄片畸变获得。用具有精密间距的螺栓在该薄片上安一筒式压电晶片，该晶片由一软弹簧推着与薄片接触。这种差分弹簧可产生～100：1的机械效益，它以足够的灵敏度使试样进入隧穿范围。

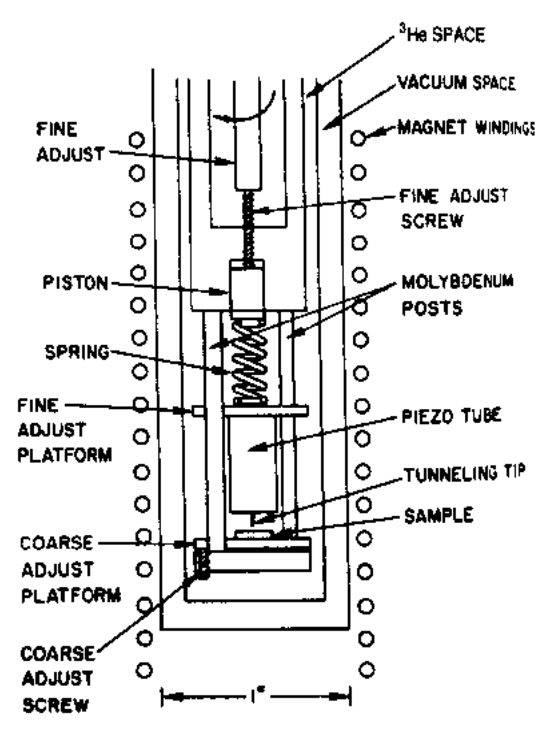


图 11-28　设计用于高磁场下的液氦冷阱中的STM，它由机械的粗进装置和管式扫描器组成(Fein 等，1987)

这台显微镜采用了Binnig推荐的四分筒式压电元件，以代替先前用的三脚架，它小型紧凑，具有很高的共振频率(～100kHz)(Binnig 和 Smith，1986)。管的内表面通常保持均匀电位；在四个四分外筒上，各自加上互不相关的电位。取双极方式运作时，在相对的四分筒上加上极性相反的电位，以提供平行运动，如图 11-26(b)所示。筒式压电晶片双极运作的机电特性，可根据压电系数d_{31}以及几何分析得出(Chen，1992)。z向运动则根据内外电极之间所建立的均匀势差ΔV得到：

$$\Delta z = d_{31}\frac{\Delta VL}{h} = K_z\Delta V \quad (11\text{-}17)$$

式中，L为元件的长度，h为管臂厚度，K为压电常数。通过在相对的四分电极上加上相反的电压，使元件的一边收缩，而另一边膨胀，从而在平行于管的方向产生正的和负的应力。应力导致在垂直于管轴的方向产生应变，从而实现针尖的横向运动。对这一情况的分析得到：

$$\Delta x = 2\sqrt{2}\,d_{31}\frac{\Delta VL^2}{\pi Dh} = K_{\parallel}\Delta V \quad (11\text{-}18)$$

式中，D为元件的直径，对Δy有同样的表式。在实践中，在屏幕扫描、具有双极的x和y电位的四分筒被调制时，相对于四分筒的电位，调整针尖的中心接触位置，以获得针尖的z-向运动，从而获得了针尖的三维运动。对一种 PZT-5H 元件，$d_{31}=2.74$ Å/V，$D=1.27$cm，$h=0.102$cm，$L=1.27$cm，$K_z\approx34.1$ Å/V，$K_{\parallel}\approx30.7$ Å/V。为了获得<0.1 Å的控制，驱动电压中的噪声必须保持低于3mV。

选用具有适当压电性质的材料及几何尺寸，并增加电压，扫描范围可扩展到几十微米。对大面积试样的宽空间扫描，可以使用过渡的中继平动器(Hipps 等，1990)。

• p. 36 •

图 11-29 所示的显微镜设计，使用了共轴的筒式压电元件和滑动-粘附惯性粗进近接装置。由于共轴筒只有一个支撑点，它表现出优异的温度补偿特性(Lyding 等，1988)。用作试样近接装置的是安装着试样架的外筒，在外筒上施加一系列脉冲，造成脉冲式外向运动，而此时由于静摩擦力超过外向力，试样保持稳定，此后缓慢的内向运动，使试样进一步

接近针尖。使用顺序相反的脉冲可移去试样。调节每一脉冲的量及时间，可将每一步长从~5Å变到~1μm，而速度可达~1mm/s。正如前面对仪器描述过的那样，内四分筒也能以同样方式运作。在显微镜的最初设计中，还包含一个温度控制罩，它具有加热和冷却的能力，并使显微镜仍然保持着相当均匀的温度。正如先前提到过的那样，如果两个筒采用类似的等量材料构成，则它们相对于共同支撑点的膨胀和收缩率相同，显微镜的可变温度的性能将得到增强。

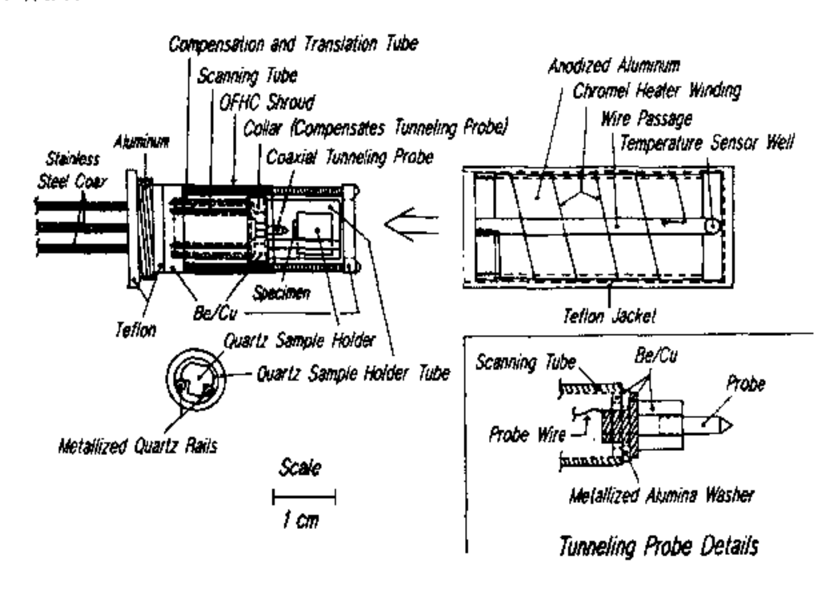


图 11-29 使用惯性粗进近接和共轴压电筒，并具有温度补偿性能的 STM 设计。STM 在热罩下运作(Lyding 等，1988)

图 11-30 所示的 STM(Frohn et al.，1989)，可在超高真空(UHV)、和冷却至~20K 的可变温度下运作。将试样直接附着在液氦冷阱上，使得以很高的热导冷却试样成为可能。这种显微镜的设计思想，来自采用新的近接机制的精巧而紧凑的设计(Besocke，1987)。针尖托和三条压电腿装配成一个单元，该单元安放在环绕试样的三级阶梯式环上。针尖托从上方安装在环上，并与操纵器隔离。在切线方向对三条压电腿施加脉冲，可使针尖托转动并下降，直至达到隧穿范围。这时，腿的横向运动可用来进行 x-y 扫描。通过与热源或冷阱的接触，试样被加热或冷却，而针尖装置的极其微小的尺寸和很低的热传导，保证了显微镜内部热梯度为极小(Wolf 等，1991)。

• p. 37 •

由于热漂移以及压电元件具有相当低的居里点，高温 STM 的运作存在着不少有待解决的问题。新近介绍的高温 UHV-STM(Watanabe 等，1990)，采用了试样直接加热的方法，显示出加热器与压电元件之间有极好的热绝缘。其方法是，将小试样放在石墨加热器的顶部的热解 BN 热绝缘膜上。BN 具有各向异性的热传导，保证了温度的均匀分布；而直接加热，仅需一小段导线就可获得所需温度，直至>400℃。试样被安在一微螺杆上，靠它进行粗略定位。针尖安在由四条殷钢臂驱动的托上，每条臂上附着有双晶压电圆片。圆片在试样的温度变动范围内，始终维持接近室温，以保持恒定的灵敏度；而驱动臂的对称分布，可抵消热漂移效应。

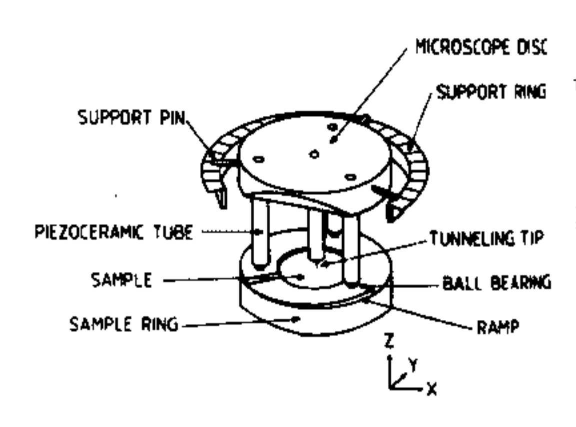


图 11-30 使用新的粗进近接方法的 STM。其中三条压电支撑腿被惯性驱动，转动显微镜圆盘，使它降至试样环的三条滑道(ramps)上(Frohn 等，1989)

使用平面处理技术(planar processing techniques)，已经制成了只有亚毫米尺度的、微加工制造的 STM(Akamine 等，1989)，如图 11-31 所示。这台仪器除了在光刻、数据储存、及传感技术等方面开辟了新的应用外，还由于它的尺寸很小，减少了热漂移，增加了机械共振频率，减少了对外界振动的灵敏度。在这一设计中，尺寸为 1000×200×8μm 的悬臂，由金属电极层、介电膜和淀积在 Si 衬底上取向优良的压电 ZnO 膜三层交替构成，它可提供充分的三维运动。针尖则通过金属蒸发到悬臂的一端，形成金属丝或金属颗粒而构成。

11.2.3.2 针尖

· p. 38 ·

理论表明，STM 能达到的横向分辨，直接与针尖所具有的原子级锐度有关。表面起伏不平的振幅 Δ 由下式给出：

$$\Delta \propto e^{-\beta(R+d)} \qquad (11\text{-}19)$$

此处 $\beta \sim \kappa^{-1}\boldsymbol{G}^2/4$，$\kappa$ 为逆衰减长度，$\boldsymbol{G}$ 为最小的表面倒易点阵波矢(它直接与起伏宽度有关)，d 为间隙距离，R 为针尖曲率半径(Kuk 和 Silverman，1986)。由于针尖可以做到只有一个或 1－2 个原子突出，而隧穿几率又随着间距而迅速衰减，这就使得获得原子分辨多少成为常规，尽管在近似相同的平面上存在着多重突起，可能产生反常的像。对不同的材料采用了不同的针尖制备方法，现已有几种材料成功地用于针尖制备。这些方法包括机械的挤压和/或研磨(例如 PtIr 针尖)，以及电化学刻蚀(例如 W 尖)。此外，用电子束淀积法已制备出亚微米的微尖，获得了很高的纵横比，可用于研究深处的结构

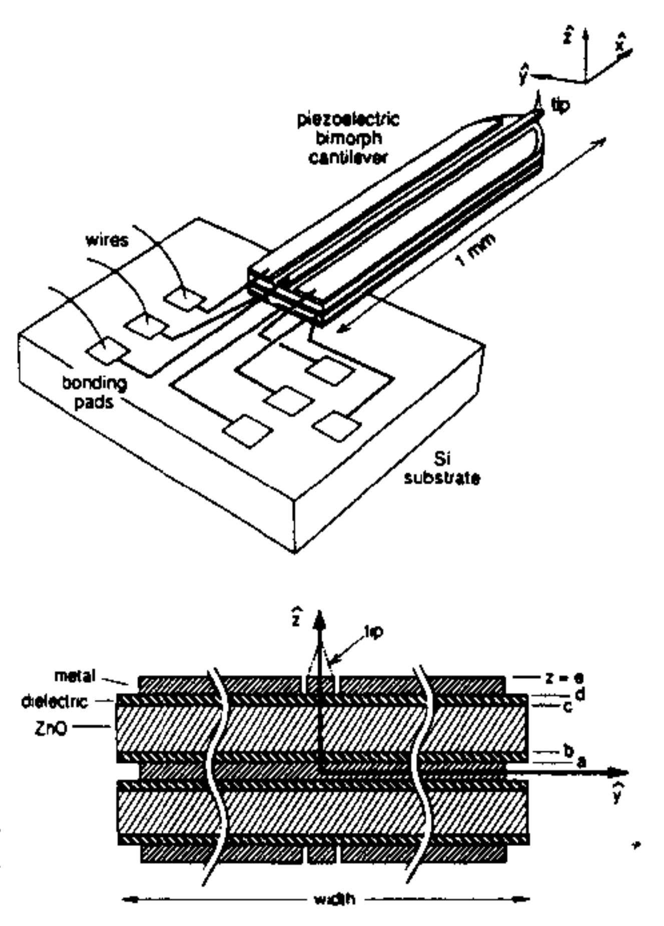


图 11-31 采用压电双晶悬臂(截面图)进行三维运动的微加工 STM 设计(Akamine 等，1989)

(Akama 等,1989)。必须指出,针尖表面的材料是很重要的,因为对谱的分析,依赖于针尖和试样之间的联合态密度。

用电子显微镜检查针尖,可对针尖的形状和锐度做出总的评价,但它不是原子尺度的观测。使用高偏压(场蒸发或原子迁移和重排)或高电流(针尖退火)原位制备针尖,一般可获得原子分辨的 STM 像,但必须十分小心以避免制备过程中针尖变钝。

在用场离子显微镜(FIM)确立了 W 尖的原子结构和 STM 像的分辨之间的联系(Kuk 和 Silverman,1986)这一先驱研究之后,随之出现了一些典型的常规制备针尖的方法,并取得了令人满意的运作结果。W 是一种得到广泛采用的针尖材料,部分原因是体心立方金属的(110)小面的表面能使它可以在高电场下通过退火而形成。用电化学刻蚀 W(100)单晶丝并进行原位场蒸发,得到了由畸变的 W(100)-$p(2\times2)$重构中的六个突出的 W 原子组成的针尖;这一图像在对 Au(001)-(5×1)重构成像前后都可看到,如图 11-32 所示。所测得的 STM 像的分辨为~4 Å,与理论相符。虽然由原子簇组成较小的针尖对使密堆金属表面成像是极其重要的,但原子簇不稳定。用场蒸发对针尖进行清洗后,再用来对 Au 表面的起伏进行测量表明,W 尖的锐度已严重地降低了。

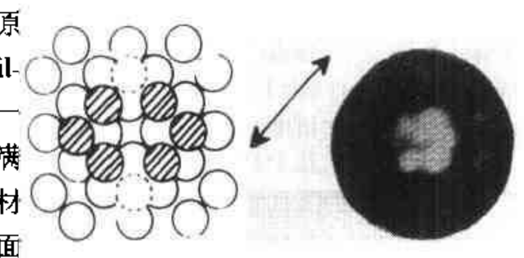


图 11-32 长在单晶 W 丝上的针尖的 FIM 像(右),被解释为由六个 W 原子排列而成的体心立方的类-(110)结构(左)(Kuk 和 Silverman,1986)

还应当提到,用铁磁性的 CrO_2 尖研究 Cr(001)(Wiesendanger 等,1990),以及用铁磁性的 Fe 尖研究磁铁矿石(Fe_3O_4),已在纳米尺度实现了自旋-极化成像(Wiesendanger 等,1992)。

11.2.3.3 振动与撞击的隔离

• p. 39 •

第一台 STM 被悬浮在超导磁铁系统上(Binnig 等,1982)。这一极其有效的振动隔离系统,证实了和发挥了 STM 的真正的潜力(Binnig 和 Rohrer,1987),使得 Binnig 和 Rohrer 可以集中精力弄清隧穿的机制和仪器的空间分辨率。所有这些未知的情形结合起来,曾经阻碍着先前的研究者获得真空隧穿,这是因为振动的隔离,曾经是最严重的问题。随着对隧穿的机制,以及对实验上的约束的更好的了解,对振动隔离技术要求的放松,以及更精致又简单的设计的出现,导致了定做的和商用的两类 STM 的大量繁衍。

STM 与外界环境振动与撞击的隔离,对其运作是非常重要的。一旦 STM 主机的设计被选定,在周围环境下运作的抗震系统,可以采用几种形式。振动隔离系统的各个构件,在图 11-33 中做了描述。在设计抗震系统时的主要考虑是,电流对隧穿距离的高灵敏度(每埃的 $\Delta I/I$ 为~10)以及在 z-方向上形貌变化的数值(~0.1 Å 或更小)。其目的是限制针尖-试样之间振动的振幅≤0.01 Å。振动一般来源于建筑物的地板(<5Hz),机电构件,悬臂系统,和变压器(一般<120Hz,在线频的多重/亚-多重区特别活跃),以及噪声。使用弹簧悬挂,或采用高弹性的合成橡胶支撑,可使 STM 与高频(>1kHz)隔离,其隔离因子为~10^6。将 STM 加工制作成刚性结构,使它的共振频率位于 kHz 范围,这是使隧穿间隙

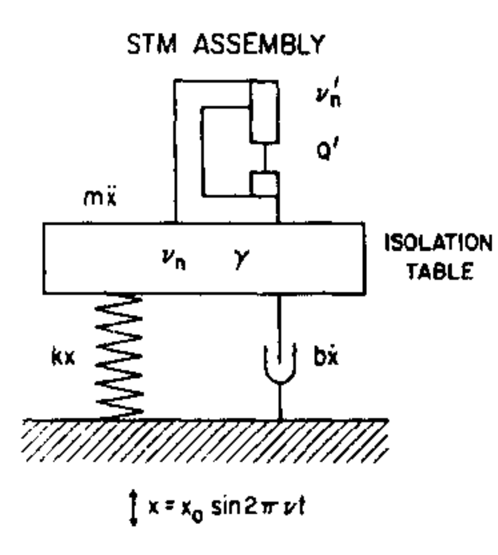


图 11-33 典型 STM 系统模拟其振动隔离参数所用的框图

不受低频振动影响的第一步。然而，悬挂系统本身具有低频共振。使用多重悬挂台，并将整个仪器安装在气垫上，可以减少低频振动的振幅，虽然它将同时增加高频滑离的斜率。由撞击引起的干扰，由于振动隔离系统的阻尼而得到了消除。

• p. 40 •

实际的抗震系统，是一个被气垫腿支撑的，或用弹簧悬挂的 STM 室。STM 本身是刚性的，它安放在真空系统中，该系统放在由一系列橡胶隔离层分开的堆垛板上(Gerber 等，1986)。新近的计算发现，在整个系统使用软悬挂安装时，最佳的运作性能，只用少数几个堆垛板就可达到(Schmid 和 Varga，1992)。图 11-34 描述了由(a)用气动悬浮，或(b)用弹簧悬浮的两种系统支撑的，具有阻尼的 STM 室的振幅传递函数。计算时考虑了实际的弹簧常数和阻尼系数。可以看出，弹簧悬挂与气动悬挂相比，有较高的共振频率，但也有较高的共振振幅，以及更急剧的高频滑离。然而，气动系统更为实际。当 STM 采用气动支撑和三段堆垛(c)时，高频滑离大大增强。如果 STM 的共振频率为～3kHz，在整个频率范围内，隧穿间隙与振动的耦合可以减少大约 6 个数量级或更多，如图中曲线(d)所示。

另一种阻尼的方法是，STM 采用涡流阻尼系统的螺旋弹簧悬浮，如图 11-35 所示(Okano 等，1987)。这是一种两段升降系统，在底框架(Ⅰ)之上悬挂一中间框架(Ⅱ)，Ⅱ可能是由三根弹簧支撑的气动悬浮室。外框架(Ⅲ)类似地由三条附着在Ⅱ上的弹簧支撑。每

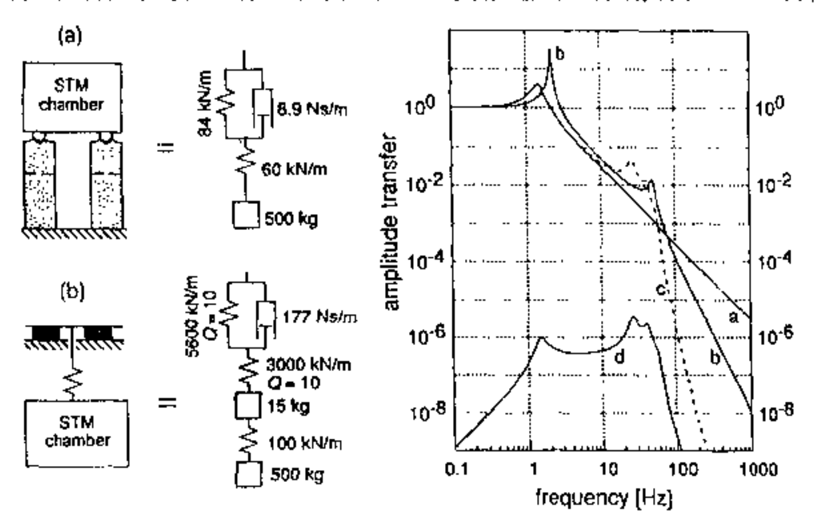


图 11-34 以下四种情况的振幅传递函数：(a)气动悬浮支撑；(b)具有阻尼的弹簧支撑；(c)在气动支撑室中采用三段堆垛的 STM(未画出)；(d)具有～3kHz 共振频率的 STM 的针尖-试样距离(Schmid 和 Varga，1992)

条弹簧的终端是橡胶圈。在图 11-35A 中展示的一个涡流阻尼器，由铜块（Ⅳ）和（Ⅵ）组成，它们被永久磁铁包围。阻尼器降低悬架的垂直和旋转运动。对这种悬浮系统的传递函数进行了计算，并将计算结果与用振动传感器和加速传感器实验测得的结果进行了比较，如图 11-35B 所示。无阻尼时，在～2Hz 和～5Hz 附近有两个主共振，在～50Hz 处有一噪声峰。插图显示了由于机械撞击而导致的装置的振动。引入阻尼，将抑制所有振动的特点，撞击很快衰减。

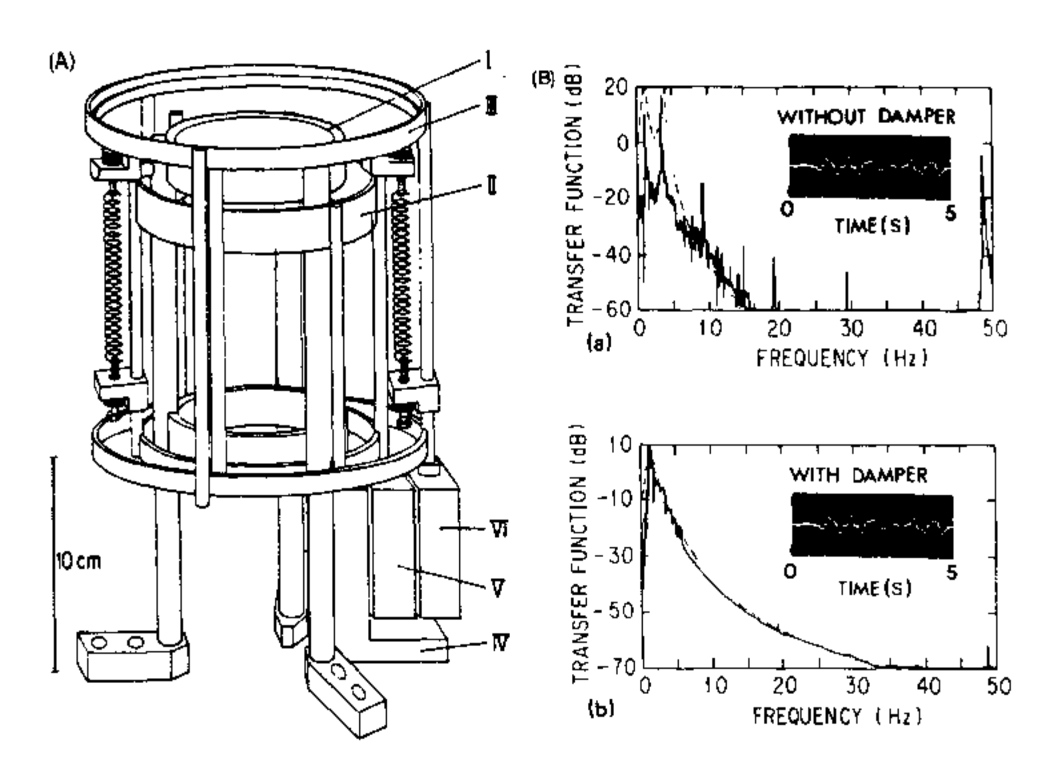


图 11-35 (A)由具有涡流阻尼特性的螺状弹簧悬浮的 STM 的二段升降系统。(B)传递函数的计算曲线与实验曲线之比较：(a)无阻尼；(b)有阻尼。震荡轨迹表示悬浮系统对外来撞击的反响(Okano 等，1987)

11.2.3.4 电子学

• p. 41 •

图 11-36 描述了模拟式控制 STM 运作的电子学线路示意图。注意到在此图中(Kuk 和 Silverman，1989)有两个 z-压电驱动器，一个由微机控制，另一个由反馈控制。扫描通过微机控制的数字→模拟转换器(DACs)实现，它操纵着与 x(DAC2)和 y(DAC3)压电驱动器相连接的高压前置放大器，而 z 压电驱动器(DAC4)给定粗略的 z-位置。以双极模式运作的单筒压电扫描器，其 z 偏压与内筒连接，$\pm V_x$ 和 $\pm V_y$ 加在外筒的相对的四分筒上。针尖上加可变偏压，它同样由微机控制(DAC1)；重要的一点是，针尖必须屏蔽，以消除与调制的压电偏压耦合的漏电流与电容。通过试样的隧穿电流，由与试样相连的电流前置放大器监控。信息经由模拟→数字转换器(ADCs)进入微机。

有三种运作模式：恒高、恒流、采谱。在恒高模式中，针尖-试样距离固定，随着针尖扫描，微机经由电流 ADC，获得隧穿电流随位置而变化的信息。在恒流模式中，前置放大器

中的讯号，经过对数放大器，使隧穿电流与针尖-试样距离的关系线性化(即 $\log I \propto s$)；用对比器将这个线性化的电流与所希望的(所要求的)隧穿电流进行比较。由反馈线路产生的误差信号，通过正比放大器和集成放大器进行处理；之后，通过高压放大器校正针尖位置，以获得所希望的隧穿电流。误差讯号同样被微机读得(针尖位置，ADC)，并直接被译成高度。

· p. 42 ·

模拟式反馈经常用于 STM 控制系统，而数字式反馈则是新近在几种仪器上引入的。在研究反馈系统的细节，包括电子学和压电驱动时，有一点必须提出，即扫描器的响应在电路中会引入固有的时间延迟。在实践中，反馈线路以响应的极大值运作，不会引起系统振荡；可变的 *RC* 滤波，会引入附加的位相移动，它可用于防止由于表面不规则或外界撞击，造成针尖电流的突变而引起的不稳定。以过高的时间常数运作，会限制反馈响应，使表面像变成难以认可的光滑图像。

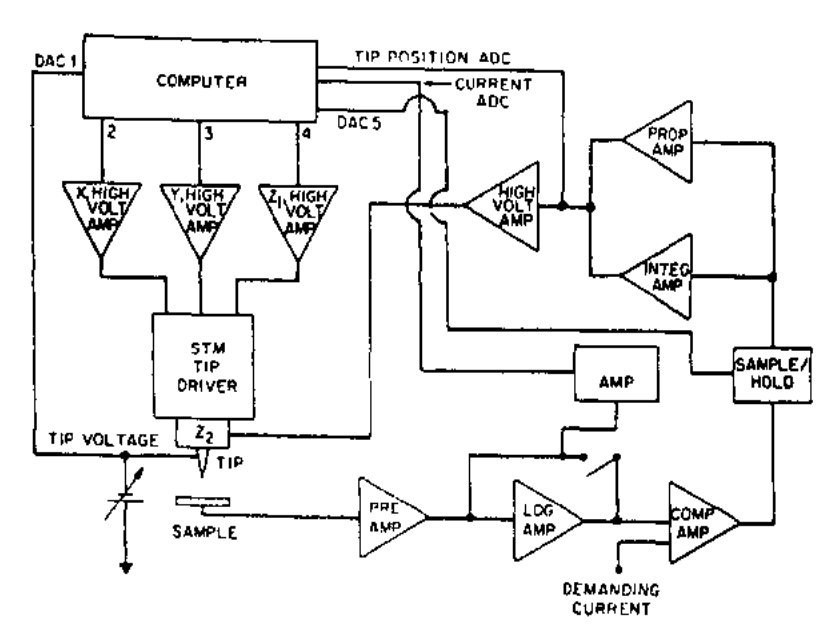


图 11-36 控制 STM 的电子线路示意图。这些线路用于恒流、恒高和采谱三种模式

存在着几种测谱方式，它们在进行 *I-V* 测量时利用试样控制打开反馈回路。取样时，在所要求的针尖-试样偏压和隧穿电流下固定高度，高度固定后，进行偏压扫描，并用电流 ADC 记录电流-偏压的变化。于是，获得了不同位置的像和谱。

锁相技术与 STM 电子学相结合，可大大降低噪声(Abraham 等，1988)；这一技术，正如下一节要讨论的，已普遍用于非接触的 AFM 系统中。简言之，在 z-压电晶片上加一高频振动电压，它使针尖在一特定频率上、下振荡。锁相器同步地检测讯号，并降低那些频率处于谱的其余部分的不需要的噪声的贡献。

· p. 43 ·

随着微机与仪器的通信速度的不断增加，在 STM 的应用中，已允许引入实时数字反馈和数字讯号处理。数字反馈控制允许在软件中执行复杂的讯号处理运算，这一点是大有用处的。例如，一种这样的系统含有两个软件控制程序片(Morgan 和 Stupian，1991)。其中

一个程序片使用查寻表模拟对数放大，使针尖-试样距离与电流的关系线性化。第二个程序片为一正比-积分-微分控制器，它允许在扫描中增益和反馈线路参数可调，以获得依赖于针尖和表面状况的最佳操作。

11.2.3.5 微机控制

图 11-37 展示了一个用于数据获取和图像处理的、以微机为基础的 STM 工作站。控制由微机和软件执行，它们操纵 DACs、ADCs，电视外围设备，并进行各种像分析和谱分析。一般来说，所有控制功能由一个键盘控制，在获取数据过程中将像显示出来。数据获取后，一般可以利用几种功能进行噪声过滤，分析，将数据描绘成形貌像、谱像和原子分辨的谱。

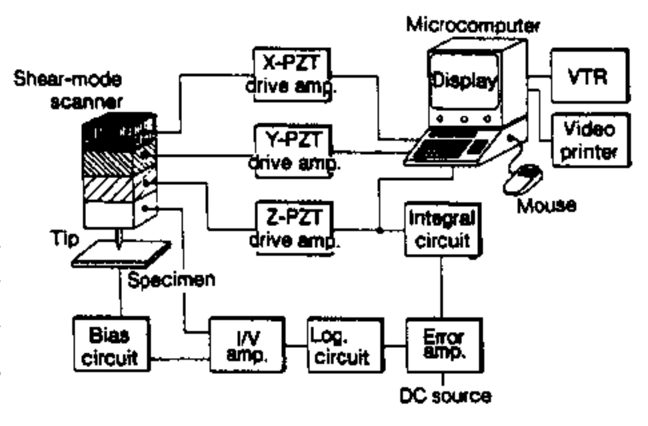


图 11-37 以微机为基础并有外围设备视频系统的 STM 工作站（Iwatsuki 和 Kitamura，1990）

11.2.4 半导体表面

11.2.4.1 Si(111)

Si(111)-7×7-原子尺度的形貌与谱

用 STM 解决 Si(111)-7×7 的几何结构（Binnig 等，1983）和电子结构（Hamers 等，1986）已在 11.1 和 11.2.2 中进行过简短的讨论。这些工作增加了决定性的细节，支持基于电子显微学分析而独立地提出的二聚物-吸附原子-堆垛层错（DAS）模型（Takayanagi 等，1985）。进一步支持 DAS 模型的总能量计算也在新近报道了（Brommer 等，1992；Stich 等，1992）。还存在其它一些 Si(111)结构，其中最引人注目的是(2×1)，它表示在一个方向上存在一种两倍周期的超结构；而(7×7)这个稳定的重构相沿着两个主轴是七倍周期的，它跨越 49 个表面单胞．此外，还观测到(5×5)和(9×9)重构（Becker 等，1986；Becker 等，1989；Feenstra 和 Lutz，1990；Feenstra 和 Lutz，1991a）。

• p. 44 •

Binnig 和 Rohrer 第一次真空中的实验就明确地显示，(7×7)结构是由一列吸附在块体截断表面顶部的吸附 Si 原子组成的，并存在堆垛层错。显示在图 11-12(a)的形貌图，是在 $V_t=2.9V$ 时记录下的线扫描。所测得的菱形单胞以深层的角隅空洞为界、对角线长为 46×29Å，含有 12 个极大。因为隧穿主要涉及突向真空的悬键，这一观测支持了含有 12 个吸附原子的模型。亦即，12 个极大源于处于三重位的吸附 Si 原子，角隅处为空位（角隅空洞）。“剩余原子”处于次层，具有未饱和的悬键，它们在这一偏压下未能成像。这一观察除证明了吸附原子模型外，还在正试样偏压下（观测非占据态），由于堆垛层错，位移了～2Å。观测到了单胞的一半中的吸附原子结构，相对于位于它下面的表面。

随后使用能谱成像（Becker 等，1985b）和 CITS（Hamers 等，1986c），使重构中的更多

细节得到了解释。正如在 11.2.2 节提到的，这一研究首次证实了必须把能谱像与形貌像结合起来作为一种铨释 STM 像的方法。图 11-21 提供了三种偏压下描绘的占据态的 CITS 像。更完全的一组 CITS 像示于图 11-38 中，它表明吸附原子有占据和非占据两种特征（−0.35eV 和 0.5eV）。0.35eV 的态，产生一般只在非占据态像中才能观测到的层错/非层错反对称。另一种非占据态像，出现在对层错和非层错半区具有不同的启动能量的吸附原子之间。

Si(111)-2×1——结构，能谱和局部缺陷结构

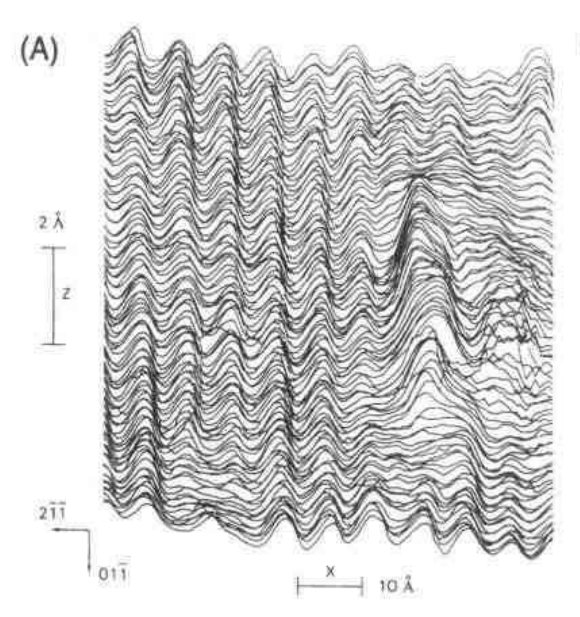
• p.45 •

分析解理的 Si(111)试样的 Si(111)-2×1 重构(Feenstra 等，1986)，支持 Pandey 提出的 π-键合的链结构模型(Pandey，1981；Pandey，1982)。在 2×1 重构中，表面 Brillouin 区(SBZ)边界附近的占据态和未占据态彼此分开～0.4eV，而处于 SBZ 中心的态与体能带混合。在能隙中态的存在，为 π-键合的链的表面像提供衬度，如图 11-39 所示。在图中，可观察到彼此分开 6.9Å，沿[$01\bar{1}$]分布的长原子列与无序区共存；在无序区中，可看到原子列的合并和消失以及小丘的出现。原子列的间距与沿原子链存在着由 π-键衍生的、非局域化的能带相一致。横跨链的线扫描，给出 0.54Å 的起伏振幅，两种极性的同位相的起伏，也与 π-键合的链模型相符。随后又对(2×1)表面进行了能谱测量(Stroscio 等，1986)。在能带中心(±0.2eV)和能带边缘(±1.2eV)处具有极大值的表面态，在表面链之上的不同高度处测得的$(dI/dV)/(I/V)$谱上，均观测到了。还观察到了由于结构的缺陷产生的电子结构的差别(Feenstra 等，1986)。采用比使有序的 2×1 结构成像的偏压更低的偏压，无序区的小丘被清楚地成像；这表明无序引起了电子结构的改变。上述观测印证了2×1表面能带间隙的 EELS 测量结果(Di-Nardo 等，1985)。

图 11-38 在 $V_t=-2V$ 用反馈回路得到的 Si(111)-7×7 表面的 CITS 像。显示每幅像的偏压如下：(A)+0.15V，(B)+0.25V，(C)+0.65V，(D)+0.75V，(E)+0.95V，(F)+1.55V，(G)+2.0V，(H)−0.15V，(I)−0.25V，(J)−0.65V，(K)−0.75V，(L)−0.95V，(M)−1.55V，(N)−2.0V

Si(111)结构的相变

Si(111)表面的有序重构之间的、以及向高温的(111)结构转变的相变动力学，已用依赖于温度的 STM 得出(Feenstra 和 Lutz，1991a；Kitamura 等，1991；Miki 等，1992；Hibina 等，1993)。对 Ge(111)的类似的测量，也已报导(Feenstra 等，1991)。



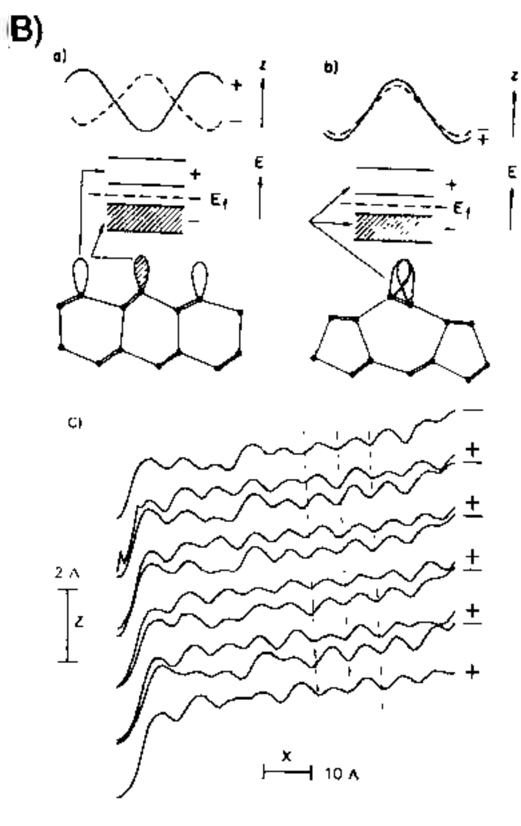


图 11-39 (A)用 $V_t=-0.6$eV 得到的解理的 Si(111)表面的 STM 像。左边可看到 π-键合的原子链；右边可看到无序区。(B)进入和离开表面态时预计隧穿将引起的起伏：(a)翘曲模型；(b)π-键合的链模型；(c)实验结果；实验时，在连续的两次扫描中，试样偏压从+0.8V(+)变到-0.8V(-)(Feenstra 等，1986)

· p. 46 ·

在一台温度达～400℃也可运作的 STM 上，对随时间和温度的变化而产生的(2×1)⇒(5×5)，(7×7)的转变进行了分析(Feenstra 和 Lutz，1991a)。$T\leqslant 330$℃时，其过程在瞬间表现为非线性的。这是由于相变受表面上可资利用的吸附原子数控制的缘故；在～320℃，即使是初步转变成吸附原子覆盖的 1×1 表面，也要求产生可资利用的吸附原子(低温下吸附原于的另--来源是 2×1 畴界)。在～330℃，通过建立 DAS 结构，表面有序化成(5×5)和(7×7)，并因此释放出更多的原子，用于进一步长大，和图 11-40 所示。在此像中，出现了单原子层深的洞，它们是吸附原子的又一来源。在～330℃以上，(5×5)结构占优势，也含有少量的(7×7)结构，即形成了无吸附原子覆盖的 1×1 结构的中间相。有序的 5×5“手指”沿[$01\bar{1}$]方向扩展，在原始的

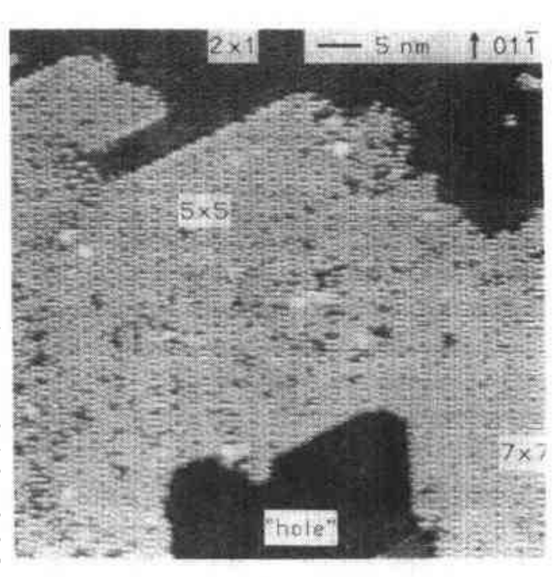


图 11-40 330℃退火 900s 的 Si(111)表面的 STM 像，从中可以看到(2×1)，(5×5)和(7×7)的畴以及单层深的洞(Feenstra 和 Lutz，1991a)

(2×1)畴界附近成核，与单层深的孔共存。在这里，只要原子的数目守恒，动力学将使形成这种结构成为可能。特别应当指出的是，因为吸附原子的短缺，(7×7)并非有利结构；(2×1)和(5×5)含有相同数目的原子，而(7×7)含有的原子数目多4%。

使用一台新的能够在900℃以上运作的UHV显微镜，对从高温(1×1)转变形成(7×7)进行了成像(Iwatsuki和Kitamura,1990)。图11-41开始于880℃获得的电流像。由于反馈响应机制，避免了针尖在台阶处毁坏。如果左平台高于右平台，则台阶带表现为暗带，反之为亮带。温度降至860℃，台阶的上边完全变成(7×7)。靠近台阶的下边，原子似乎处于运动中，因为台阶自身在运动。840℃时，整个表面被(7×7)覆盖，台阶沿(7×7)单胞方向即[01$\bar{1}$]排列。在温度不变时，获得了(7×7)⇒(1×1)相变的时间分辨像；在这一温度范围，大约每17s拍得一幅(Miki等,1992)。这些像表明，通过畴界处的涨落而从台阶边缘成核的(7×7)，随着温度的降低而减少了。随着(7×7)畴的形成，[$\bar{1}\bar{1}$2]台阶变直，这是因为单胞的非层错半区在能量上比层错半区低，导致等边三角形状的(7×7)畴以非层错三角形作为边界。

• p. 47 •

在错向为[11$\bar{2}$]的Si(111)近邻面上，有细长的含有少数几个(7×7)单胞的(111)小面成核，随着温度降低，(7×7)单胞宽度变宽(Hibino等,1993)。这些小面由台阶束分隔开，在700℃以下，转变成(12×1)重构的(331)小面，并与此时含有(5×5)和(7×7)两种重构的(111)小面共存。在由于台阶的存在面可能出现的压应力的状态下，(5×5)更为稳定。

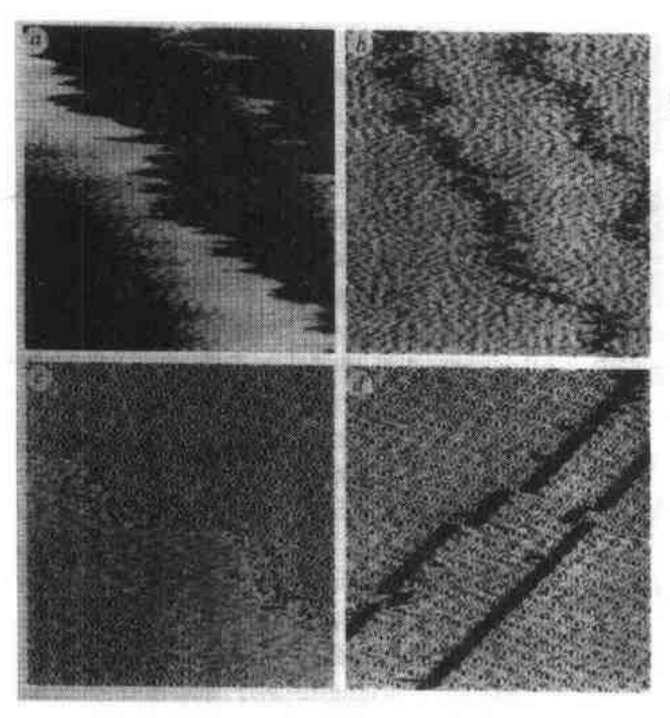


图11-41 退火的Si(111)表面的STM像，显示了从高温的(1×1)结构形成(7×7)的过程。(a)800℃获得的100nm×100nm恒流像；(b)-(d)在880℃(100nm×100nm)，860℃(100nm×100nm)和840℃(100nm×100nm)分别获得的电流像(Kitamura等,1991)

11.2.4.2 Si(100)

Si(100)-2×1

Si(100)表面是微电子器件制备中技术上很重要的Si衬底材料。在其平坦的表面上，存在着由彼此转动90°的单原子台阶分开的局部有序的畴。诸如LEED之类的衍射技术，看到的是两种畴的平均情况。此外，平均技术对原子尺度结构的均匀性的缺乏，也不灵敏；而这种不均匀取决于表面制备的情况，很可能大量存在。近真表面提供了一种获得以一个取向为主的表面的方法；改变误切角和离轴方向，是研究平台-台阶结构(Wierenga等,1987)和分析扭折-台阶能量(Swartzentruber等,1990)的一种措施。

70年代末，电子结构的理论计算和实验观测得出，Si(100)表面的重构由Si表面二聚物的有序排列

构成，二聚物的形成减少了悬键的数目(Chadi,1979)。当时预言，如果是非对称二聚物的有序(倾斜)排列，则能量会进一步降低，这是因为对称二聚物对 Peierls 畸变是不稳定的。二聚物的形成使表面非金属化，正如 STS (Hamers 等，1986b)和其它能谱所观测的那样。

• p.48 •

Si(100)表面的第一张 STM 像(Hamers 等，1986b)，直接证实了二聚物是表面重构的基本构造单元，如图 11-42 所示。与偏压有关的像表明，占据态密度处于二聚物原子之间，而非占据态是局域化的，并远离二聚物，如图 11-22 所示。STM 指出，无缺陷时，对称二聚物组成平台结构；然而靠近缺陷，明显的反对称出现了。在图 11-42 中，第 11 列[1]为无缺陷的二聚物列，而在其它列中，例如第 9 列[1]，存在几种丢失二聚物的缺陷。有时，围绕这些缺陷，二聚物呈“之”字形，形成超结构，这表明，由于二聚物-二聚物之间的相互作用，二聚物之间的相互关联的倾斜发生了。

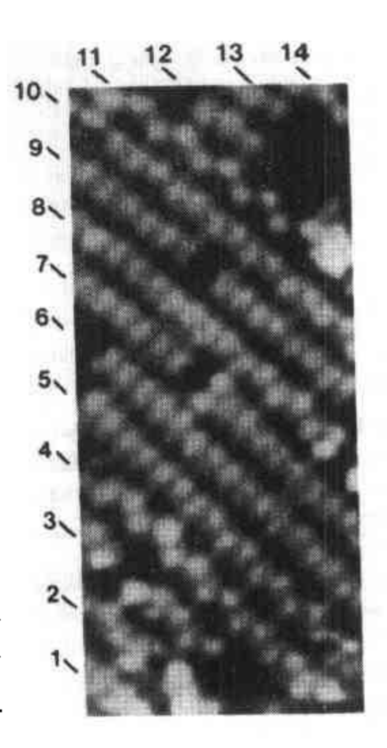


图 11-42 Si(001)-2×1 的占据态的形貌像(Hamers 等，1986b)

低温下 LEED 提供的证据表明，Si(100)是一种具有较高有序度的结构，在 220K 时发生有序⇒无序转变(Tabata 等，1987)。排除针尖诱导的表面畸变(Huang 和 Allen，1992)，用室温 STM，在无缺陷区未观察到反对称二聚物，导致人们猜测，二聚物在两种倾斜构型中振荡，而在 STM 观测的时间尺度内，观察被平均，从而形成对称像(Hamers 等，1986b)。分子动力学模拟支持关于在 STM 测量时间尺度内二聚物振荡的图像(Gryko 和 Allen，1992)。在 300K 时，二聚物在左向反对称/对称/右向反对称构型之间转换；200K 时，转换被淬火。在比上述温度更低的 120K 对 Si(100)表面的 STM 研究，证实了上述模型(Wolkow，1992)。图 11-43 表明，120K 时，在无缺陷区由翘曲的二聚物组成的畴的数目增加了。某种缺陷的钉扎导致二聚物形成翘曲的构型，并由于应变效应，而不能很好的有序化。对低温观测结果的理论解释，需要采用双阱反对称势，它进一步说明了表面的非金属本质。

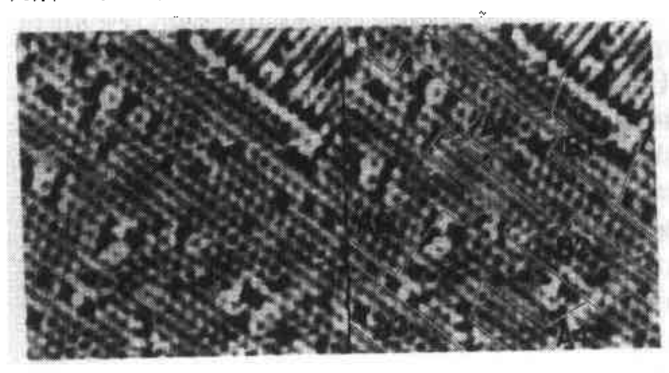
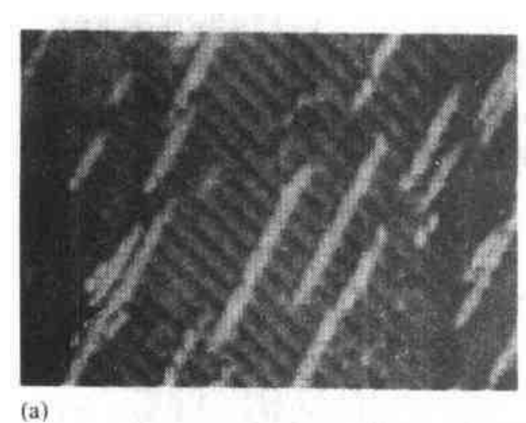


图 11-43 在低温(120K)用 $V_t = 2V$ 获得的 200 Å × 200 Å 的 Si(001)像。在右边，畴界已被标示(Wolkow，1992)

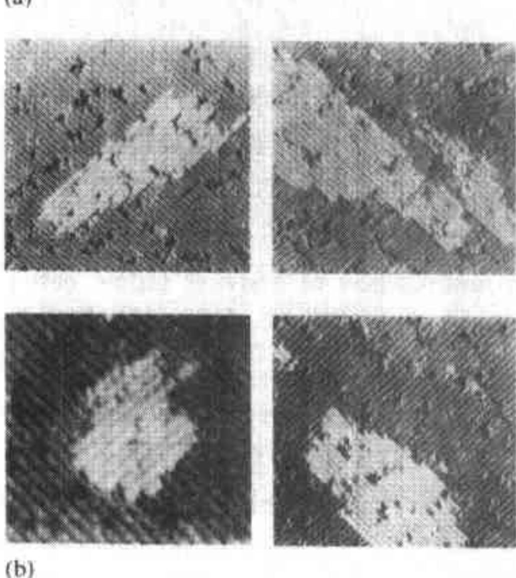
1) 此处原文 11 可能应为 9；9 应为 11。——译者注

· p.49 ·

分子束外延是一种业已确认的，用来获得原子水平完整的半导体界面的方法。在各种不同的处理条件下，对生长的初始阶段进行原子水平的观测，提供了直接确定成核和长大过程的途径。Si 在 Si(001)上的均匀的外延生长，是第一批这种实例之一，它确立了生长的动力学与最终的平衡结构之间的关系(Mo 等，1989)。在试样温度为 300K 至 500K 之间，Si 淀积至亚单层；在这个范围，Si 在 Si(001)上形成各向异性的小岛，如图 11-44 所示。含有两种共存相(小岛和二维蒸汽)的这个系统的有序化，包括成核、生长和粗化，最终由各种不同形状和尺度的小岛之间的界面自由能之差控制。对所观察到的小岛形状的各向异性的一种直接解释是，扩散系数是各向异性的。这种假设是可能的，因为衬底表面由二聚物列构成，这种表面本身就是各向异性的。另一种可能性是，小岛边界具有各向异性键合能。不过，用扩散系数的各向异性进行模拟，对小岛形状的各向异性得出了否定的结论；而这一点又与进一步的观察相符，即退火使得所有小岛更加各向同性，其平衡形状的各向异性系数为～3。对生长中的二聚物链的边缘的容纳系数的模拟计算表明，其值(～0.1)比链的端点处之值小，从而导致所观察到的小岛形状的各向异性。



(a)



(b)

图 11-44 (a) 475K 淀积在 Si(001)上的 0.005ML Si 的 230Å×230Å 形貌像；(b)在～600K 退火 120s 后，小岛形状变得较圆，而具有较少的各向异性(Mo 等，1989)

· p.50 ·

进一步提出的问题是关于 Si 在 Si(001)上的扩散系数以及台阶对生长过程的影响。关于后者，观察到了原子并不附着在台阶上形成单原子高度台阶，而是直接形成双高度台阶(Mo 等，1990b)。这一结果暗示，跨越台阶的扩散系数是相当高的。采用扩散系数 D 与岛的形成相关连的模型，对淀积过程中岛的密度进行了统计分析，测量了 D(Mo，1991)。如果 D 很大，则已经存在的岛有更大的机会长大；如果 D 很小，则新岛成核的可能性更高。像前面那样采用各向异性键合以及值为 1000 的扩散的各向异性(Mo，1991)，D 的值可用前置因子为～$10^{-3}cm^2/s$ 和扩散激活能为 0.67eV 算出。

用 STM 测量 Ge 在 Si(001)的淀积，研究了异质外延生长(Mo 等，1990)。Ge 在 Si(001)上的生长遵循 Stranski-Krastanov 过程，即淀积材料润湿表面，形成应变层(对

Ge/Si(001)为～3 个原子层)，当应变层的表面能变得足够低时，三维(3D)的原子簇开始形成。3D 簇的形成过程，经历了在应变层上先形成 Ge 的(105)小面这种中介面；在中介面上形成的簇，比新的 3D 簇直接成核，为后来原子提供了更多的容纳位置。

11.2.4.3 GaAs(110)

了解Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体的表面和界面的性质，对新器件的应用是很重要的。这些化合物，例如 GaAs 的表面和界面的性质，一般与 Si 是很不相同的，对这类材料的 STM 研究，已经获得了直接与化合物半导体表面的本质相关的新颖的结果。在 11.1 节中提到，GaAs(110)表面的依赖于电压的成像，是一个范例；它证实了 STM 具有直接将表面的几何结构与电子结构联系起来的能力。使用价带结构进行化学辨认，一般来说是很困难的；但是，用 STM 进行 GaAs 表面的化学分析，令人惊奇地直接了当。这是因为，对相反极性得到的像进行比较，就可将阴离子和阳离子区别出来(Feenstra 等，1987b)。在图 11-4 中，用四方框圈定的是相同区域，其中之一，是用 $V_t=-1.9$V 探测得到的未占据态像；另一个，是用 $V_t=+1.9$V 探测得到的占据态像。从图可以明显地看出：(1)这两张像沿$[00\bar{1}]$和沿$[1\bar{1}0]$相互位移；(2)对相反极性，像的个别特征的形状是不同的。用围绕 As 原子的电子局域化(占据态)，和围绕 Ga 原子的空轨道局域化，可解释像的横向差别。表面态之间的能量上的间距，反映着表面电子结构引起的表面结构的变化。电子结构的细节，已用于分析清洁表面的点阵松弛。已经证实，为了降低表面能，Ga-As 列转动了～28°，从而驱动表面键杂化成(极性的)sp^2 构型。

11.2.4.4 *光子诱导的过程*

半导体衬底通常都进行过相当高的掺杂，以便在 STM 成像时，提供足够的室温电导，而不会在越过衬底时，导致电压突然下降。加热试样以诱发热激活的载流子，已被证实是增加隧穿载流子的方法之一(Binnig，1985)。照明试样以形成光导顶层，也被证实是又一种可使低传导试样成像的方法(van de alle 等，1987)。在此项研究中，HeNe 激光器和卤素灯，可使半绝缘的($\rho\approx7\times10^7\Omega\cdot$cm)GaAs 晶片成像，从而为其它绝缘体用 STM 成像提供了一种方法。

• p.51 •

光照射与 STM 相结合，还可以用于研究纳米尺度受激载流子的弛豫(Hamers 和 Cahill，1990；Hamers 和 Markert，1990)。在 DC 照明下，有可能测出光产生的电子-空穴对在空间电荷区形成的电位；这些电子-空穴对在此区域产生非平衡的电荷分布。在对 Si(111)-7×7 表面的研究中，这种局部的表面光致伏特(SPV)，曾用以电位模式运作的 STM，测量了它与照明强度和位置的关系(Hamers 和 Markert，1990)。STM 像表明，缺陷在直径为～25Å 的范围降低 SPV。对这些区域的模拟计算表明，缺陷区的复合率约比有序的(7×7)区高 4 倍。使用皮秒激光泵，并把 STM 作为扫描电容装置中的同步探针，对 Si(111)-7×7 表面载流子的寿命进行了时间分辨的研究(Hamers 和 Cahill，1990)。SPV 对时间的依赖关系如图 11-45 所示，曾用简单模型对此关系进行拟合，此处 SPV 按 $\tau=\tau_D\exp\{-e[SPV(t)/(kT)]\}$衰减，根据数据得出 τ_D 为～1μs。

11.2.5 金属-半导体界面

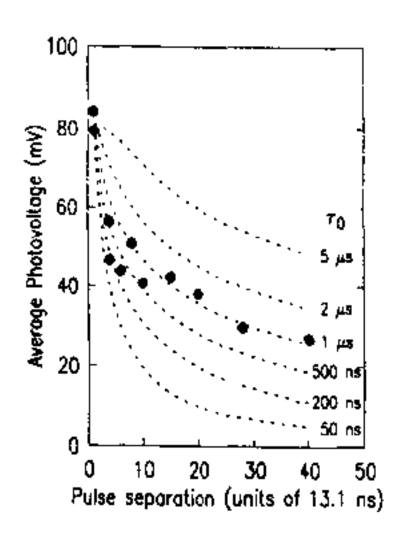


图 11-45 在光脉冲之间与时间相关的表面光伏与延迟时间的关系(Hamers 和 Cahill,1990)

现代微电子器件技术的众多方面都要求对金属-半导体接触的结构和电子性质,有原子细节的了解。Schottky 势垒的高度与突变的外延界面的结构的细节密切相关(Tung,1984;Heslinga 等,1990),是上述看法的明证,这些观测结果与 Schottky 势垒形成的经典理论(Schottky,1938;Schottky,1940)所预言的明显不同。控制金属膜的生长,归根结底是控制其化学成分,即避免生成不希望的化合物,以及生长的动力学,以获得外延结构。

具有相应的电子学性能的、宏观的金属-半导体界面的形成,开始于金属原子的亚单层覆盖,经历了金属化的过程,接着发育成可以显示整流或欧姆行为的多层膜。在半导体表面上金属膜的外延生长,一般并不采取层-层生长的模式(Frank-van der Merwe),这要归因于淀积进行时、在一般采用的衬底温度下的表面的动力学。其它两种生长模式是 Stranski-Krastanov,它是指起初形成单层、接着是 3D 小岛(簇)的生长,和 Volmer-Weber,即只涉及 3D 小岛的生长。STM 可以用于在不同的处理条件下,直接测量多层膜区域表面的形貌,和岛的尺寸及分布。在半导体表面上形成的金属岛,预期将经历从绝缘体到在某种临界的三维尺度下向金属的过渡,面这一过渡可以用 STS 表征。为了通过检测 E_F 处,即零偏压条件下的电子态,以估计表面的金属状态,在几种试样-针尖间距下取电流像(Feenstra,1989),或在电压扫描时,推进指向试样的探测针尖(Feenstra 和 Martensson,1988),以增强谱的动力学幅度。

· p. 52 ·

扎根于表面科学的金属-半导体界面问题的一个基本方面,是该界面初始阶段的演变。薄膜科学涵盖了从亚单层到少数几层,其 STM 像将为生长过程提供信息,其谱可用来阐明化学键的相互作用和电子性质的演变。最后,当宏观的薄膜形成时,初始界面和最终的金属-半导体结二者的电子性质之间的关系,可能强烈地依赖于隐藏界面的独特的性质。下面将讨论在上述范围内,STM 用于研究金属-半导体界面的情况。

11.2.5.1 碱金属-半导体界面

碱金属的电子结构简单,与基底之间的化学反应一般很小,而且在第一个单层的生长中就可能存在各种不同的有序结构,因此作为一种典型的金属-半导体系统,其界面已被进行了广泛的研究。例如,STM 的研究表明,在很低的覆盖度(<0.2ML)之下,Cs 在 Ⅲ-Ⅴ(110)表面上生长成一维的链状结构;这一结果表明,可能存在着令人神往的原子厚度的“原子线”。然而,STS 发现这些结构是绝缘性质的,只有在高覆盖度下,产生的密堆结构似乎接近金属状态。为了理解这些观测结果,必须考虑结构的维数和局部的态密度。

· p. 53 ·

图 11-46A 显示,0.2ML 的 1D 结构,是由明显分开的 Cs 原子列组成的,它们在 GaAs(110)上排列成“之”字形结构(Whitman 等,1991a),在 InSb(110)上,也观测到了类似的

结构(Whitman 等,1991a)。碱金属与衬底之间电子转移的经典图像预言,它们之间以离子键结合,吸物质之间相互排斥。然而情况并非如此,因为STM像表明,Cs原子之间存在着各向异性的相互作用,导致在最低覆盖度下Cs原子列的形成。随着覆盖度的增加,形成了局部为 $c(2\times2)$ 结构的三重链,而在室温下饱和的单层,产生局部的 $c(4\times4)$ 结构。虽然由于缺乏长程有序,使衍射测量对这种局部结构不灵敏,但是STM揭示,$c(4\times4)$ 为5-原子的Cs微晶,它们与Cs(110)的表面结构相对应。电子计数确定,在单粒子图像中,这些结构应当是金属性质的。实际上,在室温饱和覆盖度下,原子的堆垛密度接近于金属Cs。如图11-46B所示,在零偏压下的电导率指出,低覆盖度结构确实是非金属性的,虽然其能隙很狭。这些结果与新近在类似情况下对空间平均的电子激发谱的研究结果相符。这些平均谱显示,Cs/GaAs(110)界面是非金属性的,这是由于在超薄覆盖层中存在多体效应。在室温下对这个系统作进一步的能谱测量表明,当在高覆盖度下,(三维的)双层形成时,该系统发生金属化。根据电子能量损失谱测量的结果,对于温度为零时,能隙是否仍然存在,以致这些结构将是非金属性的,尚存在某种争论(DiNardo 等,1990;Weitering 等,1993a)。

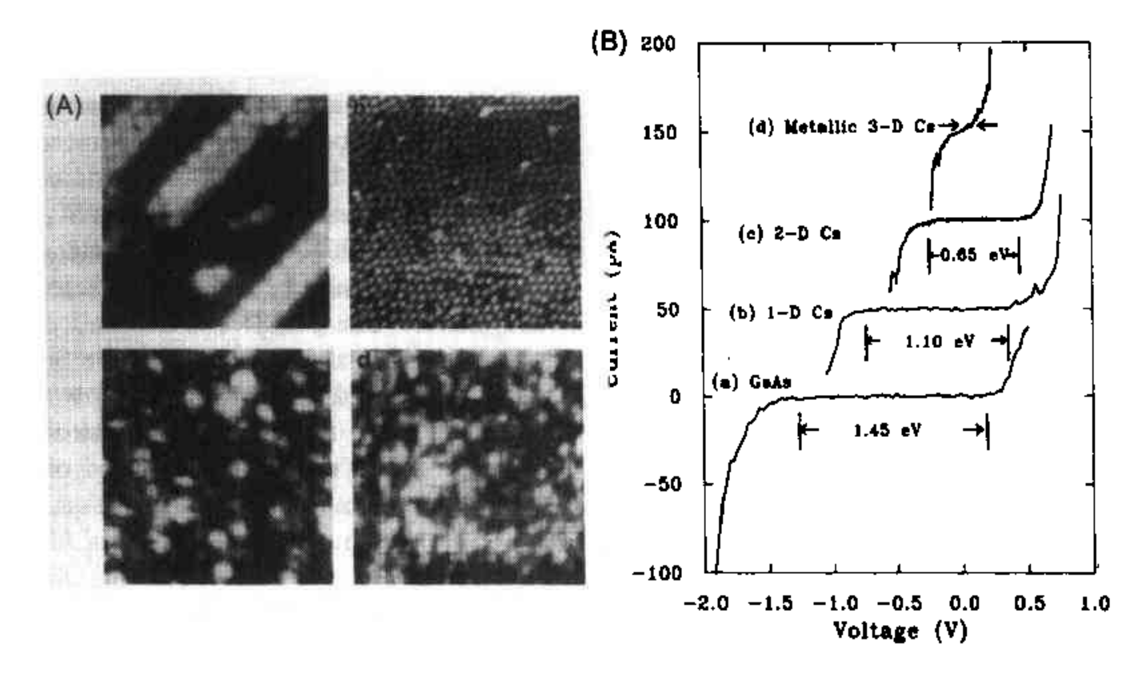


图 11-46 (A)在GaAs(110)上一维的Cs结构和较高覆盖度时Cs的 $c(2\times2)$ 结构的STM像。(B)上述区域的STS谱(Whitman 等,1991a)

11.2.5.2 三价金属在Si(001)上的生长

LEED和RHEED(反射式高能电子衍射)研究发现,Al,Ga,In在Si(001)-2×1表面形成类似的、依赖于覆盖度的有序结构系列(Knall 等,1986;Boargiugnon 等,1988a,b;Ide 等,1989)。随后进行的STM研究,提供了在亚单层范围这些结构的细节(Baski 等,1990;Baski 等,1991;Nogami 等,1991)。以Al/Si(001)为例,在室温附近0.5ML时,形成外延的(2×2)结构,在此之前是一维的Al结构的生长(Ide 等,1989)。组成这种覆盖层的局部结构是Al的吸附二聚物,它的形成方向,与清洁的Si(001)-2×1表面上Si二聚物形成的方

向正交(Nogami 等,1991)。显示在图 11-47 中的占据态的 STM 像,揭示了这些吸附二聚物链从 0.1ML 到 0.5ML 的演变。在图 11-47 中,也给出了 0.4ML 时,与偏压有关的像。不幸的是,主要由于价带结构的复杂性,不能辨认出单个的 Al 原子,因而在 Si 表面上的 Al 原子的位置未能明确地分辨出来。超过 0.5ML,第一层饱和,Al 原子簇开始在第二层以 Stranski-Krastanov 生长模式形成。

• p. 54 •

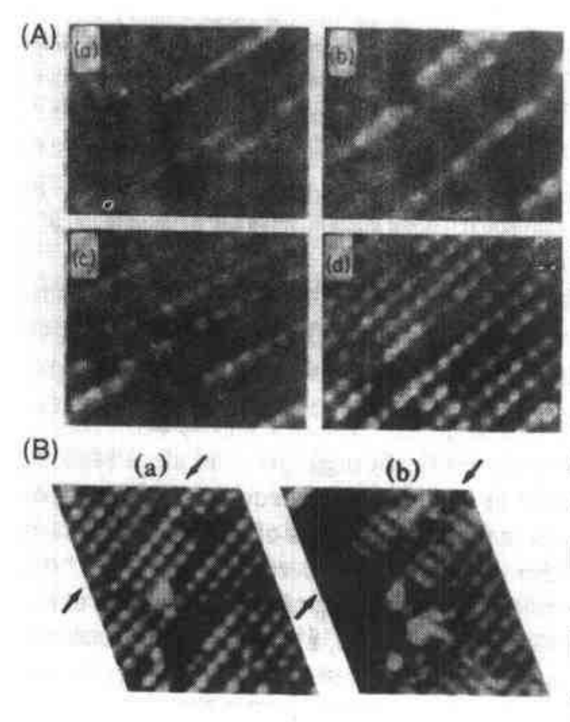


图 11-47 (A)显示亚单层覆盖时 Al/Si(001)界面演变的 STM 像:(a)0.1ML;(b)0.2ML;(c)0.3ML;(d)0.4ML。(B)用(a)$V_t=-2V$ 和(b)$V_t=+2V$ 获得的 0.4MLAl-覆盖的 STM 像(Nogami 等,1991)

新近的计算阐明了对称的吸附二聚物形成的机制(Brocks 等,1993),并对所观察到的与偏压有关的像作出了解释。在表面上没有观察到的单个 Al 原子在室温下可在任何方向自由地扩散,在两对 Si 二聚物的对称穴位处,有一很小的能量极小。在表面上加入第二个 Al 原子,会在衬底表面的二聚物之间形成与其平行的吸附二聚物而不离散,如图 11-47 所示。这一分析与先前的计算结果相符(Northrup 等,1991)。这种构型比吸附二聚物处于 Si 二聚物之间并转动 90°,或强迫它留在 Si 二聚物列上的吸附构型都优越,这是因为这种吸附构型可能有更有利的键角和最小的应变。上述分析为所观测到的与清洁表面的二聚物列相垂直的吸附二聚物链的形成,提供了一种自然的解释。第三个吸附原子择优地与邻近的已存在的 Al 二聚物上的反应位置相结合,能量接近 E_F。第四个 Al 原子通过形成第二个二聚物获得能量为极小的构型。这个过程可以视为表面的聚合反应(Brocks 等,1993)。使用电子结构术语,吸附二聚物与清洁的 Si(001)的二聚物的 π 和 π^* 态相互作用,靠近 E_F 的占据的局域态密度被限制在已与 Al 反应的 Si 原子附近,如图 11-47 所示。它是清洁表面的被破坏但未断开的 π 键的残留物。在空态像中,Al 的未被占据的悬键态,预计应出现在 Si 二聚物之间。这一模型,定性地与实验观察相符(Nogami 等,1991)。还可以预料,随着覆盖度的增加,相互排斥将产生具有 $p(2\times n)$ 周期性的二聚物列。

11.2.5.3 结构测定中的不确定性

仅仅使用 STM 作为唯一的成像和能谱探针,以直接获得结构信息,必须十分小心,特别是用于金属-半导体系统。在文献中,已经有不少实例,为了得到金属-半导体系统的结构模型,围绕着对 STM 像的解释,出现了争论。因为被探测的价带结构,随着金属-半导体界面的发展,可能戏剧性地发生变化,因而通过理论计算,更好地洞察局部电子结构的

演变；利用特定的元素探针[例如俄歇谱，X射线光电子谱(XPS)，Rutherford 背散射(RBS)]，以提供绝对的和相对的覆盖度；将结构探测扩展到顶层以下等等，以匹配 STM 数据，都是至关重要的。近年来，尝试采用各种不同的结构模型，以模拟 STM 像的很复杂的理论计算，已取得巨大的进展。

• p. 55 •

下面，作为实例，我们简要地讨论 Ag/Si(111)$-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 和 Na/Si(111)-3×1 两个系统。对这两个系统，要求采用相互补充的技术测得的结果和高质量的理论，力求通过对 STM 像的充分一致的解释，以确定其结构。

Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag

多年来，有关 Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag 结构的确定显得特别困难，这是因为，来自一组表面科学技术的分析结果，似乎是相互抵触的。表 11-1 列出了三种被提出的结构，在这里，有关 Ag 的绝对覆盖度的知识，用于将它们加以区别。

用 STM 研究在温度≤130℃时，Ag 在 Si(111)-7×7 表面成核的初始阶段表明，Ag 原子与 7×7 单胞的第 2 原子层的悬键结合；随后形成了 Ag 原子密堆的二维岛，面 7×7 单胞仍然保持(Tosch 和 Neddermeyer，1988)。在 500℃以上将 Si(111)曝露于 Ag 原子流中，形成了 3×1 结构(Wilson and Chiang，1987b)(参看下面)。在 460℃淀积～1ML 的 Ag 之后(van Loenen 等，1987)，或在室温(RT)淀积后，接着在 200—500℃，退火(Wilson 和 Chiang，1987b)，形成了 Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag 结构。

表 11-1　几种经过挑选的 Si(111)$-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag 的结构和 Ag 的覆盖度

结　构	Ag 的覆盖度
嵌入三聚物(ET)	1 单层
蜂窝结构(H)	2/3 单层
蜂窝结构-链-三聚物(HCT)	2/3 单层

Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag 结构的占据态和未占据态的像，示于图 11-48(Wan 等，1992b)。早期对此结构的 STM 研究(van Loenen 等，1987)，以 CITS 谱、表面的非金属性质以及早先离子散射的结果为依据，确定其结构为 ET 模型。这个模型要求，成像原子，为嵌入的 Ag 原子之顶上的 Si 原子。另一组研究则假定，成像的是 Ag 原子(Wilson 和 Chiang，1987b)；并进一步考虑了，在 Ag 的覆盖度很低面成核时，$\sqrt{3}$ 结构与 7×7 结构之间的寄存关系(Wilson 和 Chiang，1987a)，从而确定其结构是 H 模型。不过，有两项理论计算发现，HCT 模型会使大多数表面科学研究的结果，其中包括进一步开展的与偏压有关的 STM 研究，获得相互协调的解释。在 HCT 模型中，先前提出的有关寄存关系的论证，被证明与畴界处有无台阶有关，因而不是唯一的。虽然 HCT 模型最终要根据 STM(Wan 等，1992b)和其它技术观测的结果之比较才能确定，有一点是很清楚的，即对几种不同结构的总能量计算(Ding 等，1991)，以及计算出的电子结构(Ding 等，1991；Watanabe 等，1991)，与依赖于偏压的成像之比较，对于根据价电子结构的空间分布，进行可靠的结构分析，都是十分重要的。

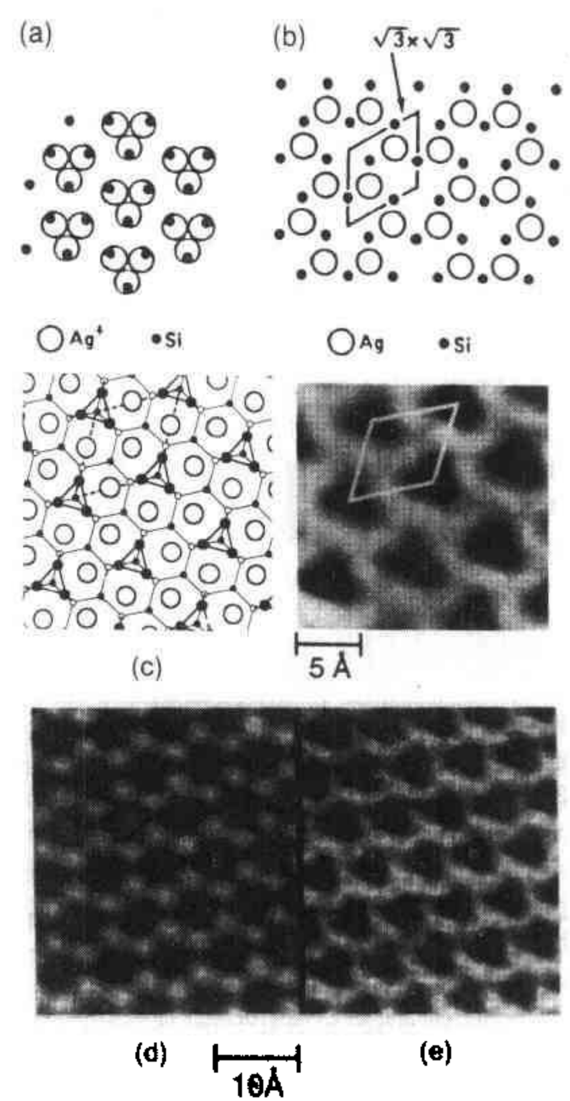


图 11-48 (a)-(c)对 Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 界面提出的三种模型：嵌入三聚物(ET)，蜂窝结构(H)和蜂窝结构-链-三聚物(HCT)；(d)空态和(e)满态的 Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 界面的 STM 像(Wan 等，1992b)

3×1 －

• p. 56 •

当 Si(111)表面在适度的高温(300-600℃)曝露于 Ag，Li，Na，K 或 H 的气氛之下时，它显示有由吸附物诱发的 3×1 重构。一般认为，当形成 3×1 重构时，吸附物保持为亚单层。假定 STM 像由金属原子组成，不使用其它补充测定技术，仅依据覆盖度为 2/3 时的有序重构模型，对由 Na-，Li-，或 Ag-诱发的 3×1 进行了解释。一般认为，是沿(110)的沟道，将形成 3×1 的亮结构列分开，如图 11-49 所示。

然而，考虑到其它数据，将否定覆盖度为 2/3，并提出是再次杂化的 Si 原子形成表面像，且金属的覆盖度仅为 1/3(Weitering 等，1993；Weitering 和 Perez，1993)。对所有系统的 LEED 研究都得到了类似的 *I-V* 谱。这一结果表明，表面上吸附物的量很少，且呈无序分布，和/或处于表面之下足够远处，以致对 *I-V* 谱的贡献很小。对 3×1 表面上的 Na(K)的俄歇谱的强度，与室温下吸附在 Si(111)-7×7 表面上的 Na(K)俄歇谱的强度进行比较得出，在 3×1 表面上 Na(K)的覆盖度≤0.33ML。显然，只有覆盖度与电子结构信息和几何结构模型都相符合时，结构才能确定。

11.2.5.4 外延层中缺陷处电子的局域化

• p. 57 •

生长在半导体表面上的超薄金属膜从非金属状态向金属状态的过渡，涉及到从局域化到非局域化的电子态的演变。在某些情况下，超薄金属膜的金属态，不能用单粒子图像解释，而必须采用多电子描述。孤立的缺陷结构具有高度的空间局域性，此处的库仑相互作用和电子的关联效应都必须采用多电子描述。具有成像和谱仪能力的 STM，正被用来对 Al/Si(111)界面的悬键缺陷的局域化进行演示。显示在图 11-50(a)中的 Si(111)-Al($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)界面，含有若干缺陷，它们被标为 S，在 $V_t=-2V$ 时呈暗色，$V_t=2V$ 时变亮，而且与正常的$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Al 单胞(图中标为 I)相比更亮。S 型缺陷的数目随着 Al 的

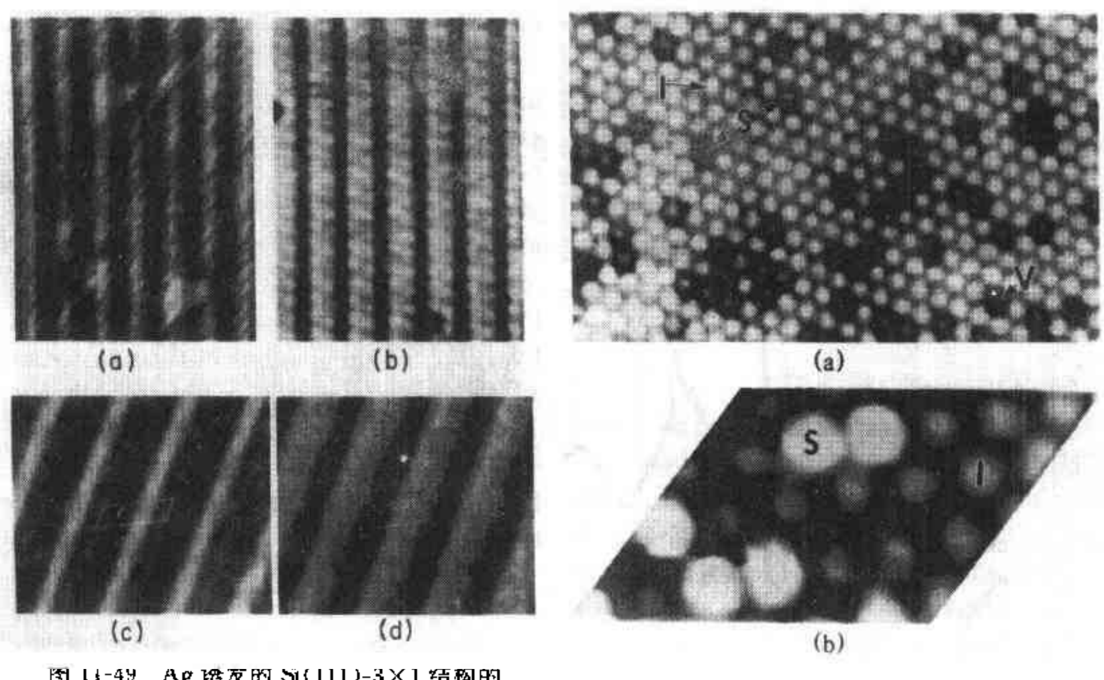


图 11-49 Ag 诱发的 Si(111)-3×1 结构的占据态(a,c)和非占据态(b,d)的 STM 像，它们显示出"失列"重构(Wan 等,1992a)

图 11-50 Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Al 在(a)$V_t=-2V$ 和(b)$V_t=2V$ 时的 STM 像。像中显示有 S 型和 I 型两类缺陷。在非占据态像中表现为有亮心的暗斑，而在占据态像中为亮斑(Hamers 和 Demuth,1988)

覆盖度接近 1/3 而减少，这表明，S 缺陷是 Si 吸附原子，它们取代了理想界面上的 Al 吸附原子。图 11-50(b)[1]显示了在 S 缺陷之上测得的能谱，它表示在($E_F-0.4eV$)处的占据态，在(E_F-1eV)和 E_F 之间具有较高的态密度。在 E_F 处有态密度极小，而在($E_F+0.9eV$)处有一新的未占据态。先前的光辐射研究将 0.4eV 处的占据态归因于畴界，但局部成像和测谱清楚地表明，孤立的缺陷是这一特征的根源。与吸附 Al 原子不同，吸附 Si 原子有悬键，它们以可忽略的能量色散向真空扩展。除 E_F 处不存在电子态外，STS 还显示吸附 Si 原子与周围表面的相互作用很小，并且测不到会导致能带弯曲的电荷。在单粒子图像中，这些缺陷的半满的悬键将在 E_F 处产生电子态。然而根据局域化缺陷的理论，将存在三个电荷态。中间态($n=1$)是一双峰态，分别在 E_F 上下有施主和受主能级。对占据态的测量相当于对 $n=1\rightarrow n=0$ 跃迁，探测施主能级；对未占据态的测量对应于 $n=1\rightarrow n=2$ 跃迁，探测受主能级。根据 STS，Si 吸附原子在($E_F-0.4eV$)处有一施主能级，而受主能级则位于 CBM 或在 CBM 之上。根据这一分析，由电子局域化产生的库仑能为 $U_{eff}\geqslant 0.4eV$，与理论预言相符。

• p. 58 •

11.2.5.5 E_F 钉扎，中隙态和金属化

薄的金属原子层，在其生长的初始阶段和金属化之前，都显示存在着能带间隙。在研

1)以下叙述的内容与图 11-50(b)的图解不符，疑图 11-50(b)应为图 11-50(c)，但书中并未收入此图。——译者注

究突变界面自身的电子性质时，我们看到，在最低的金属原子覆盖度下，金属原子与表面特定位置相结合而产生的电子态，可以存在于衬底的能隙中，导致价带极大(VBM)的位置相对于 E_F 移动，最终钉扎费米能级位置。实际上，缺陷、孤立原子、小岛或原子簇的边，都可能在能隙中引入新的电子态，从而与显示理想外延的超薄膜的情况不同，产生了不同的 E_F 位置。用STM/STS对Au，Sb，Bi在GaAs(110)上薄膜生长的初始阶段进行比较，第一次获得了初始阶段局部电子结构的演变情况。这些信息描绘在图11-51，11-52和图11-53中。

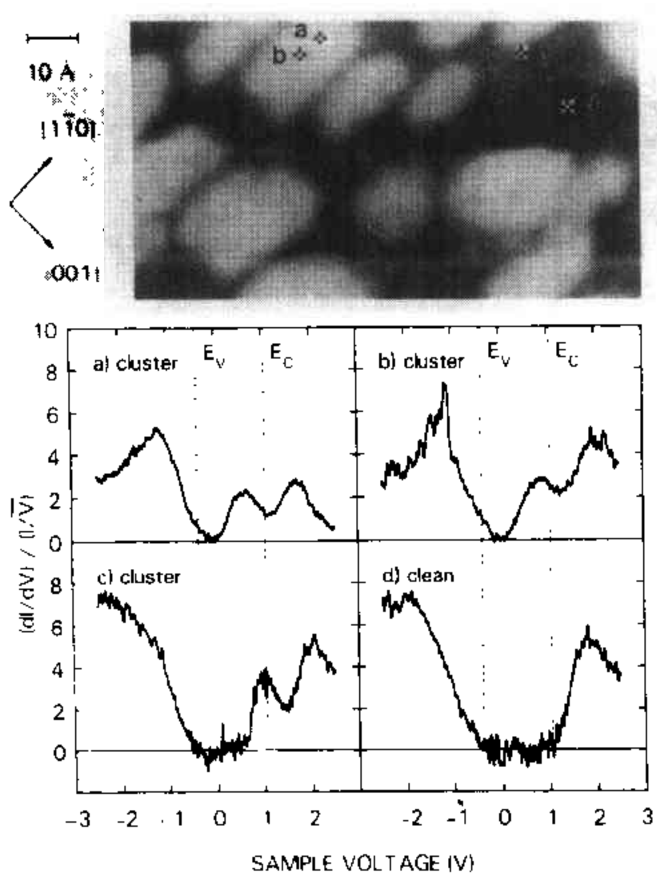


图11-51 GaAs(110)上0.25ML Au膜的100Å×55Å占据态像及相关的电子谱(Feenstra，1989)

• p. 59 •

跟踪从孤立原子开始生长金属-半导体界面的过程，为了解钉扎费米能级的能隙态的地域根源，提供了基础。Au在GaAs(110)上的淀积，遵循Vollmer-Weber生长模式。Au原子键合于Ga原子位置，这一共价键由Au 6s和(空的)Ga sp^3 混合而成(Feenstra，1989)。在孤立的Au原子、或由2-3个Au原子组成的结构之上测量STS谱表明，成键轨道位于VBM之下(E_{VBM} − 0.7eV)处，在(E_{VBM} + 1.0eV)处有一能隙态。对于这些孤立的结构，上述共存于能量空间的(spatially-coincident)满共振态和空能隙态，可分别视为施主和受主能级。增加Au的覆盖度，形成了呈现出Au(111)小面的原子簇。随着膜的厚度增加，跟踪谱的变化发现，虽然能隙态变宽，但保持整体不变，直到邻接的金属层将这些态掩盖，以利于金属性的连续。

• p. 60 •

Sb的淀积一开始就生长成有序的Sb的覆盖层(0.5ML)，它由之字形的Sb链组成，这些Sb链将Ga和As的表面原子链架接起来。在更高的覆盖度之下，Sb簇表现为处于某些平台之上的突起或缺陷。在Sb的平台上测STS表明，不存在中隙态，但所观察到的能谱位移，提供了能带弯曲～0.2eV的证据。Sb岛产生～0.4eV的附加能带弯曲，此值随着针尖离开Sb岛由于受到屏蔽而减少。对覆盖度>0.5ML的无序的Sb膜的研究，获得了费米能级被钉扎在两个狭的电子态之间的证据，这两个电子态局域在Sb岛的边缘，并带有未饱和的表面键。

Bi/GaAs(110)产生类似如Sb的1×1平台结构，但是由于Bi有较大的金属半径，大

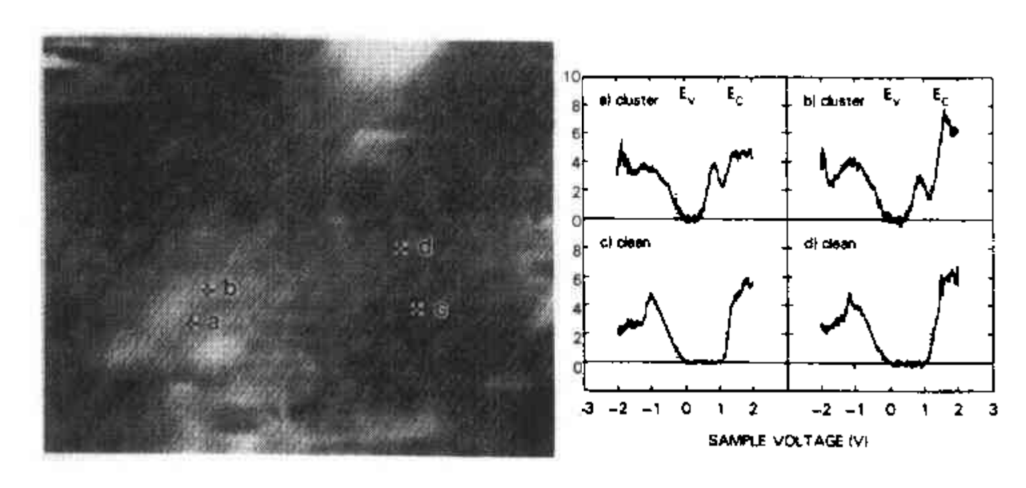


图 11-52　GaAs(110)上 Sb 岛顶部和边缘处的 STM 像和谱(Feenstra 等,1989a)

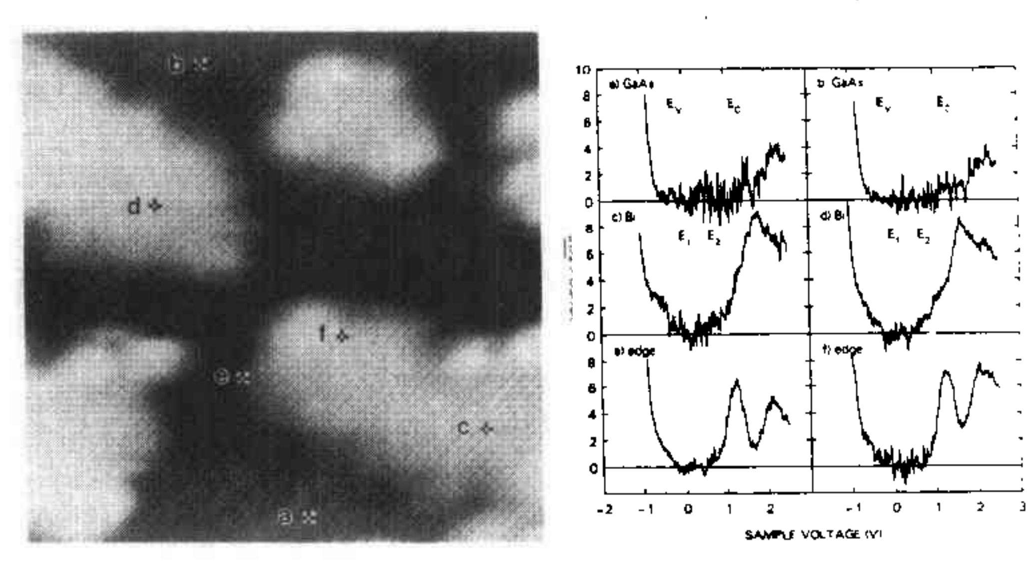


图 11-53　GaAs(110)上 Bi 平台上和平台外的 STM 像和谱(Feenstra 等,1989a)

约每六行就出现一个错配位错。对于有序的 Bi 平台,Bi 的电子态延伸至能隙,使能隙变狭,E_F 被钉扎在表面 VBM 处。然而,在 Bi 平台边缘,有一新的未占据态出现在能带间隙边缘之上,因此,不会改变 E_F 的位置。

11.2.5.6　生长在半导体表面上的金属性 Fe 原子簇从绝缘体向金属的转变

Fe 在 GaAs(110)上的生长,提供了又一个 Vollmer-Weber 生长的实例。在金属化之前,这一系统的量子尺寸效应,已用 STS 观测到(Dragoset 等,1989;First 等,1989b)。图 11-54 显示了在 p 型 GaAs(110)表面上 0.1Å Fe 的 STM 像,其中已有若干 Fe 簇形成。将厚 17Å 的铁膜、尺度为 1150Å^3 的 Fe 簇、150Å^3 的

图 11-54　V_t=2.5V 时 0.1Å Fe 在 GaAs(110)上的 400Å×384Å 像(First 等,1989b)

Fe 簇、以及清洁的 GaAs(110)表面的能谱进行比较表明，当 Fe 原子簇长至～400Å³(含～35 个 Fe 原子)时，仍然是非金属性质的，它有 0.1－0.5eV 的能隙；而大于 400Å³ 的 Fe 簇的 I-V 特征，则类似于大块金属。当能级之间的距离具有 $2-3k_BT$ 的量级时，产生带隙的量子尺寸效应出现了，这一结果，与室温下观察到由～30 个原子组成的簇具有金属行为相符。此外，在金属性的 Fe 原子簇附近，观察到渐渐消失的能隙态，这是一个多年未与金属-半导体界面的理论相联系的问题(Tersoff，1984)，这些能隙态随着远离原子簇而指数衰减。

11.2.5.7　隐蔽界面的显微术和谱术——BEEM

· p. 61 ·

金属-半导体界面的整流特性的理论依据是经典的 Mott-Schottky 模型。按照这个模型，Schottky 势垒的高度(SBH)与半导体和金属的宏观性质相关，即 $SBH=\Phi-\chi$，此处 Φ 为金属的功函数，χ 为半导体的电子亲和性。现在已经普遍认识到，实际情况要比上述模型复杂得多。首先，金属膜和半导体表面之间的界面通常是非匀质的。此外，界面上的化学反应或互相扩散，将进一步改变界面的同一性。即使是高质量的突变外延界面，在原子级突变界面上的原子结构上的差异，也会极大地影响 SBH(Tung，1984；Heslinga 等，1990)。像在前节中叙述的那样，为了解释宏观的金属-半导体界面的局部性质，必须扩展第一层金属原子的谱图，以看到位于它下面的多层金属原子。电子能谱一般对次表面区域不敏感；因为电子具有很小的平均自由程，使电子能谱的信息主要来自表面。光学技术具有探测次表面的可能性，但它对纳米尺度的位置不灵敏。热电子可以不损失能量穿过金属膜，即弹道输运机制，使得弹道电子发射显微术(BEEM)(Kaiser 和 Bell，1988)成为测量局部的 SBHs 和能带偏移，以及使隐蔽界面的局部结构成像的理想方法。

BEEM 理论方面的某些问题前面已经进行过讨论。为了测量金属和 n-型半导体之间的 SBH，采用三极线路(见图 11-24)，由隧穿针尖向接地的金属膜注入电子，测量穿过基底的电流 I_c。作为注入器的针尖具有负偏压，其值为 V_t。测谱时，随着针尖-表面距离的变化，针尖的偏压扫动，以保持恒定的注入电流。

· p. 62 ·

图 11-55 显示的是在 UHV 中生长的 Au-Si(111)和 Au-GaAs(110)异质结，在一个大气压的干 N_2 中测得的 I_c-V_t 曲线(Bell 和 Kaiser，1988；Kaiser 和 Bell，1988)。在 Au/Si(111)的曲线上，在～0.8eV 处，有一明显的启动，它给出了该界面的 SBH；而从 Au/GaAs(110)的数据中，可以提取出多个启动值。最简单的 BEEM 模型，采用一维(1D)理论描述电子穿越界面的情形。图 11-51 所示的在阈值附近的一维理论和实验之间的差别，是值得注意的。采用真实的半导体导带，而对金属膜仍然采用自由电子图像，可将这些差别模拟出来。由于在界面处能量和横向动量必须守恒(假定无散射)，由半导体能带结构控制的动量匹配条件变得极为重要。Au-Si(111)界面在 Γ 处有一个导带极小，从而只有一次启动，阈值之外的谱的形状，由于含有能带结构，有所改变。与此不同，Au-GaAs(110)界面有三个导带极小，它们可以从插图中的 BEEM dI_c/dV_t 谱清楚地看出。最低的启动值 0.89eV，与业已承认的 SBH 值相对应，它起源于 GaAs 的 CBM。位于 1.18eV 和 1.36eV 处的启动表明，电子穿透界面时，还有附加的通道，分别归因于 L 和 X 点的导带极小。

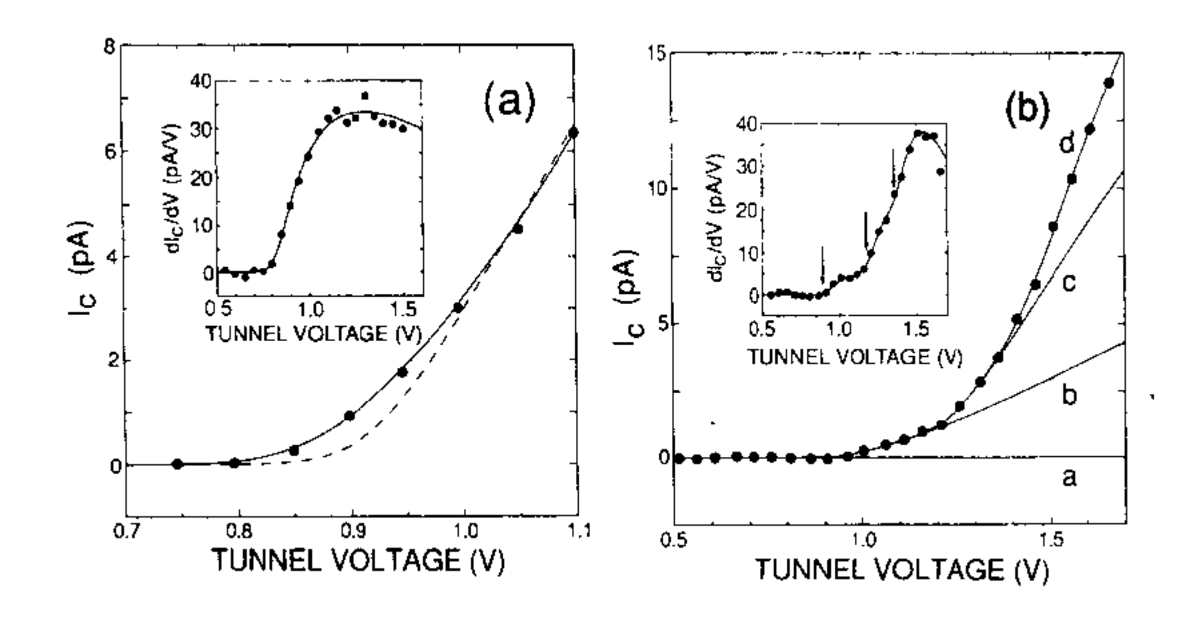


图 11-55 UHV 中生长的(a)Au-Si(111)和(b)Au-GaAs(110)异质结，在一个大气压的干 N_2 中测得的接近阈值区的 I_c-V_t 谱。在 Au-Si(111)谱中，虚线是对一维输运理论的拟合线。Au-GaAs(110)的四条谱线，是在同一试样的不同位置测得的。请注意，虽然 I_c 值有急剧变化，阈值外曲线具有表观的线性。插图为曲线的微分谱，可以从中看出与半导体能带结构相关的谱的结构

SBH 与特定金属的依存关系，已经用 BEEM 对真空中的 GaP(110)进行的一组实验予以证实(Ludeke 等，1991；Prietsch 和 Ludeke，1991；Prietsch 等，1991)。图 11-56 表明，对 Mg，Ag，Au，Cu，Ni 和 Bi 存在着各自特定的阈值，这些结果与其它数据，特别是在拟合中更细致地考虑到散射效应和像效应以改善拟合结果后，符合得很好。虽然界面的粗糙度或穿越界面时相干性的缺乏，会影响透过函数，金属膜中的非弹性散射将从相空间中去掉一些电子，它们在更高的 V_t 值时可以越过界面，给出 $I_c \propto (V-V_0)^{5/2}$ 的依存关系。电子-电子之间的散射超过声子和杂质的散射，这些效应在这里将通过平均自由程的指数衰减加以考虑。将电子输运模型的这些改善用于拟合，给出了较低的 SBH 阈值，即其值比从更基本的理论得出的值还低(Bell 和 Kaiser，1988)。

· p. 63 ·

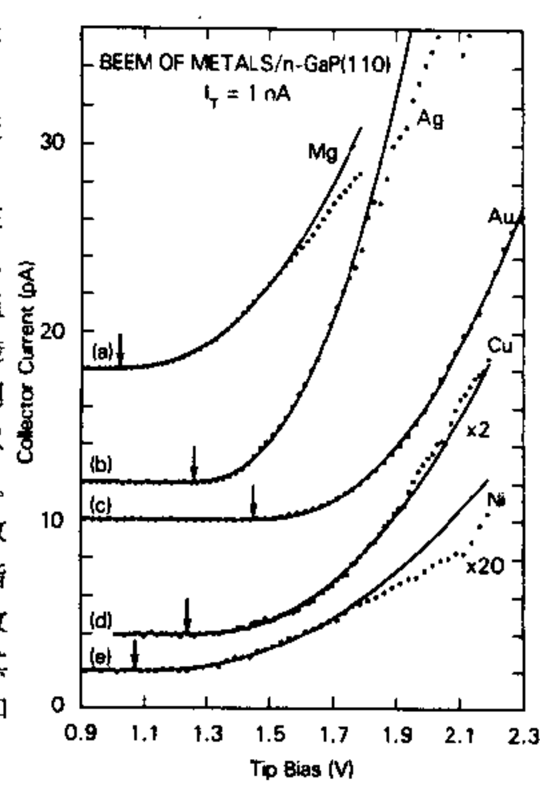


图 11-56 GaP(110)表面上 Mg，Ag，Au，Cu，Ni 和 Bi 的 I_c-V_t 谱，它们显示了 SBH 与特定金属之间的依存关系(Prietsch 和 Ludeke，1991)

在高偏压下，用 BEEM 进行的新的研究，得出了越过金属-半导体界面的载流子的

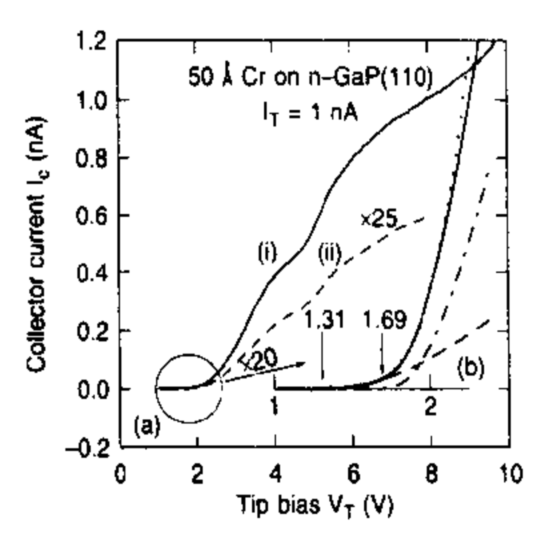


图 11-57 (a)Cr/GaP(110)界面的 I_c-V_t 图：(i)在光滑部分；(ii)在较粗糙处。(b)为(a)的扩展和放大的边缘区域(Ludeke,1993)

一些有趣的输运性质(Ludeke,1993)。对 Cr/GaP(110)系统，曾经报导在高偏压下的运作，可在 BEEM 谱中产生 GaP 的体的态密度特征。除了代表不同导带极小的两个阈值外，在隧穿偏压>7.5eV 时，在试样的光滑部分的 I_c 值，超过了注入电流，并在～4eV 和～6eV 处出现结构，如图 11-57 所示。此外，还观察到谱的特征，与位置或 I_c 的数值无关。电子的增殖效应被归因于半导体中的碰撞离化。在金属或半导体中，非弹性散射与能量的依存关系，一般是无结构的。大量的散射将减少电子的前向聚焦，并阻碍 I_c 大量增值，即削弱电子的增殖效应。实际上，电子的平均自由程使得散射将发生在接近界面时。排除其它诸如在金属层中产生干涉效应等等的可能性，半导体中的散射被认为是导致电流增强的最可能的根源。利用 Cr/GaAs(110)[1]界面是无序的这一事实，放松动量守恒条件，在高偏压下观测到的谱，被指认为 GaP 的导带结构。为了支持这一认证，对 GaP 的导带进行了计算，结果表明计算与实验数据相符。这一事实说明，半导体中的终态效应，可以用 BEEM 在高偏压下进行探测。

• p. 64 •

在图 11-55 中的 Au/GaAs(110)谱表明，在 SBH 阈值之外，观测到了不同的斜率(Kaiser 和 Bell,1988)。这一点起源于越过界面时电子的透射系数与位置有关，虽然 I_c-V_t 上的阈值一般来说相当好地保持不变。在固定 V_t 和 I_t 后，针尖在试样之上扫描，利用前向聚焦，可对 $I_c \sim (x,y)$ 的变化进行高空间分辨成像，从而给出隐蔽界面的非均匀性图。这种成像一般与金属膜表面的 STM 成像同时进行，以确定表面形貌是否与界面形貌相关。任何增强无序的机制都将减少 I_c，其影响的程度要比前向聚焦的情况对空间分辨的影响大得多。从这一观测，以及从对隐蔽界面的 BEEM 像和表面 STM 像的细致比较中推测，界面的形貌比 SBH 差别提供更多的像衬度(Ludeke 等,1991)。图 11-58 中的 Au/GaAs(100)和 Au/AuAl/GaAs(100)薄膜的形貌像相当光滑，而 Au/GaAs(100)界面的 BEEM 像与 Au/AuAl/GaAs(100)界面的 BEEM 像相比，相当不均匀[2](Kaiser 等,1989)。对于这些系统，已经知道，除非存在 AlAs 扩散势垒，Au 很容易在界面处扩散。因此，在后一种情况，有一个较宽的界面区域支撑着电子输运。我们还注意到，在高偏压范围运作，会发生不可逆的电子诱导的变化，这一点已用不同方法制备的 Au/Si(111)系统进行证实(Fernandez 等,1990)。

随着 BEEM 的成功的实践，一种补充的测谱术得到了证实，它通过直接注入，或通过在基底区域的散射制造弹道空穴(Bell 等,1990;Hecht 等,1990)。这些工作，与前面描述的

1） 此处原文如此，根据下文，疑应为 Cr/GaP(110)。——译者注
2） 此处内容与图 11-58 的说明不符。——译者注

BEEM测量相比，要求增加测量的灵敏度并在低温下操作。前面我们已讨论过用 n-型收集器的(负针尖偏压的)BEEM，在这里，倘若弹道电子流克服了基底-收集器界面处的势垒，将测到一正电流。虽然曾经以为反向偏压可能产生零收集器电流，我们应当记住，BEEM实验涉及到都处于零偏压的基底和收集器。由于反向偏压意味着电子从试样流向针尖，因而在基底[1]产生空穴，这些空穴又会受平衡电子散射。然后，由散射产生的热电子可能流向收集器，并作为正电流被检测到。上述情形描述在图11-59中，作为补充，图中也画出了 p-型收集器的情形，对于 p-型收集器，正的针尖偏压导致注入弹道空穴。负的收集器电流可能在基底中引起电子-电子散射，并创造热空穴被收集到。空穴遵循与电子相类似的能谱和聚焦条件。应当指出，弹道电子只有在偏压超过阈值时才能进入收集器，所以空穴流不可能在涉及半导体导带的任何过程中都能被测出。

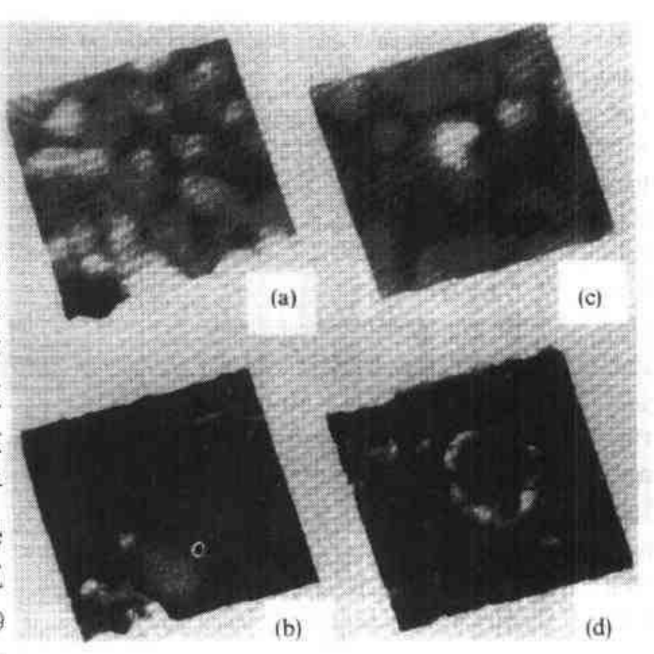


图11-58 Au/Si(111)的800×800Å^{2}的STM(a,c)和BEEM(b,d)像。STM像中灰色标度分别含盖40Å和58Å的垂直范围。BEEM像中的灰色标度分别含盖2－37pA和0－33pA的电流值。(a)和(b)是制备后未经过其它处理的界面的像。(c)和(d)是在使用高偏压之后的界面改性的结果

11.2.6 金属表面

· p. 65 ·

从电子结构的观点看，金属表面因为金属键的非局域本质比半导体表面"光滑"。金属即使有局域化，d-轨道也会向真空延伸一短距离，而表面处的s-p轨道的反局域电子，会使靠近 E_F 的能量处的电荷分布图形趋向平滑，而正是这种分布主导着形成隧道像的那些电子态。因此，即使用一尖锐的STM针尖成像，金属表面起伏的振幅也可以预料会相当小，从而使获得原子分辨的前景趋于暗淡。然而，由于STM在机械和电子学两方面的稳定性的改善，在表面金属原子的成像上，已取得了相当大的进展。即使达不到原子分辨，STM也可以用来探测金属表面台阶的结构和运动(Wolf等，1991)，或分析表面扩散，而这些结果与(薄膜的)生长过程密切相关。金属表面原子分辨成像的最早的成果，是对Au(110)表面的观察，这个表面显示出"开放的"平台结构(Binnig等，1983a)。在那时，根据存在着局部的(1×2)和(1×3)结构的STM像，对(110)表面提出了沿[1$\bar{1}$0]方向排列着(111)小面的失列模型。稍后，报导了密堆表面的原子分辨像，它们在某些情况下呈现出没

1) 此处原文为bare，疑为base。——译者注

有预料到的很大的表面起伏。此后，用 STM 研究了金属表面上吸附物诱发的相互作用；这种相互作用，会使表面重构由于吸附物的存在消失或增强；还研究了近真面，以阐明直接影响着生长结果的台阶动力学。作为前面讨论过的能谱测量的拓展，电位测量已经开始用于将金属的宏观电阻率与晶界的作用联系起来。

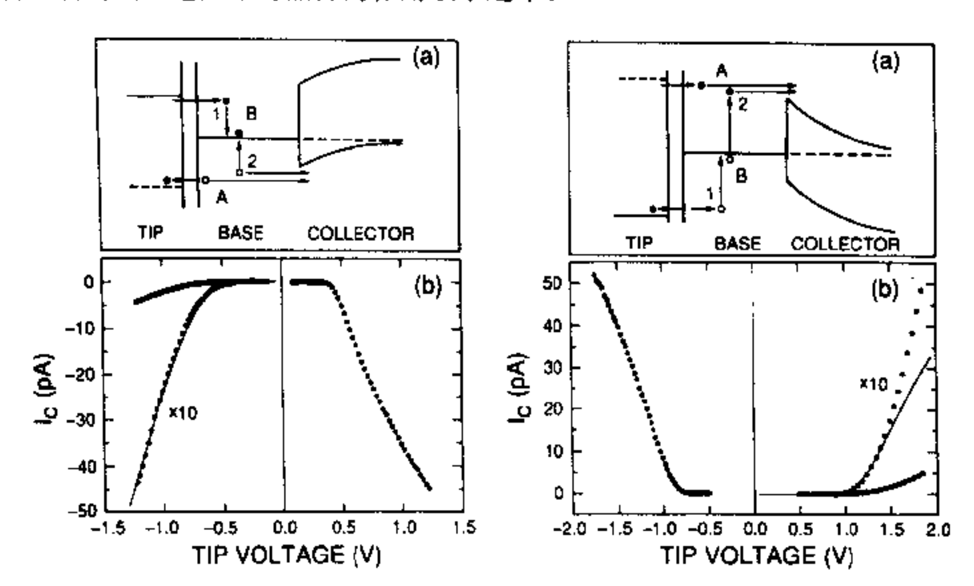


图 11-59　左图：(a)用 p-型半导体收集器时 BEEM 的电子-电子散射过程的示意图和(b)谱。对于正的针尖偏压，BEEM 注入弹道空穴；而对于负的针尖偏压，电子在基底中被散射，创造一种可以被收集到的热空穴的分布。在 Au/Si(111)的谱中，负电流反映空穴被收集。右图：(a)用 n-型半导体收集器时 BEEM 的电子-电子散射过程的示意图和(b)谱。正如前面讨论过的，对于负的针尖偏压，BEEM 注入弹道电子，它们进入基底后被收集到。正的针尖偏压可能在基底中创造空穴，它们被平衡电子散射创造热电子被收集到。在 Au/Si(111)的谱中，正电流反映电子被收集(Bell 等，1990)

11.2.6.1　密堆表面

• p. 66 •

密堆金属表面的第一张原子分辨像，是在空气和超高真空两种条件下得到的 Au(111)表面的像(Hallmark 等，1987a)。图 11-60(a)是在隧道电流为 3nA，针尖偏压为 +30mV得到的，它显示了在 UHV 中成像的 Au(111)表面上一个平坦平台的密堆结构。～0.3Å 的起伏振幅表明，金原子彼此相隔～2.9Å，单原子层的台阶将(111)平台分开。原子分辨的表面像也可以在空气中或者在表面上淀积一单层有机膜的情况下得到。在真空中成像时，对针尖用过偏压的方法进行处理，可以大大改善横向分辨，但经常出现隧穿不稳定。在空气中成像，或在装样前在表面淀积一单层有机膜，以在针尖和试样之间提供一阻尼介质，均可减轻这种不稳定性。在密堆表面上出现的没有预料到的大的表面起伏(在 0.05Å 和 0.3Å 之间)，曾部分地归因于采用了相当低的隧穿阻抗运作，亦即扫描非常接近于表面。此外，这种大的起伏也归因于电子结构导致的增强，即由于靠近 E_F 存在着局域化的占据表面态。

• p. 67 •

在 Al(111)表面上也发现了产生清晰的具有相当大的起伏的原子分辨像(Wintterlin

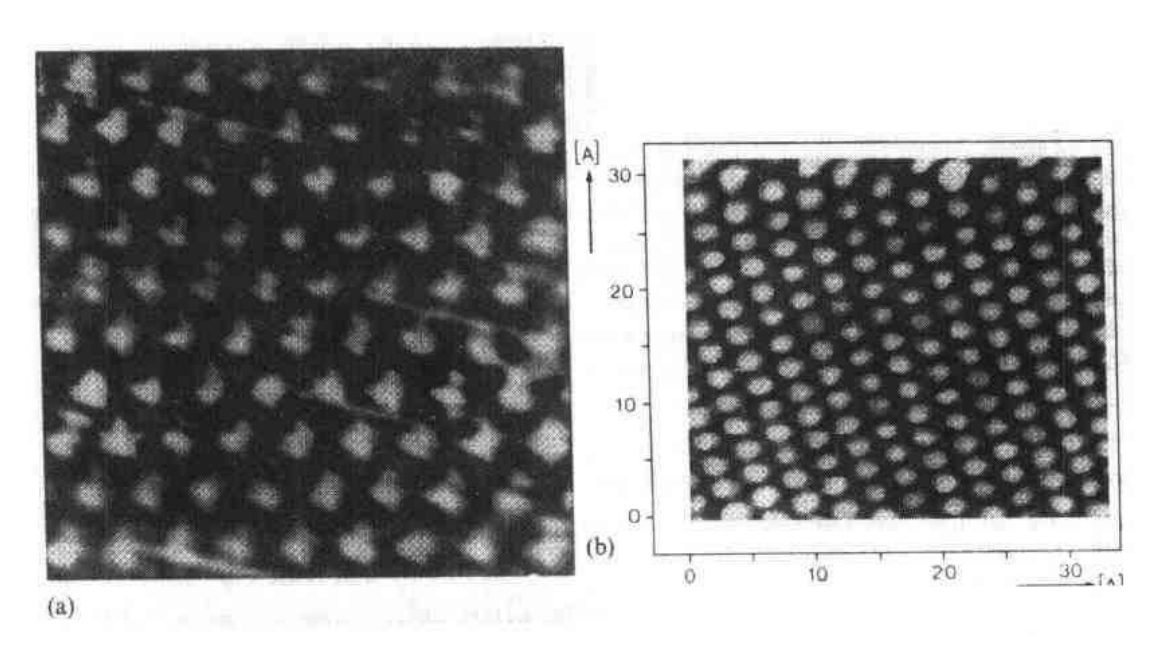


图 11-60 (a)针尖偏压为+30mV、隧道电流为 3nA、在超高真空中测得的清洁的 Au(111)薄膜的 12×14 Å² 像。原子之间相隔约 3 Å;在上述条件下测得的表面起伏为 0.3 Å (Hallmark et al. ,1987a);(b)针尖偏压为-50mV、隧道电流为 6nA,在超高真空中测得的 Al(111)表面的 34×34 Å² 像。在上述条件下测得的表面起伏为 0.3 Å (Wintterlin 等,1989)

等,1989)。一张具有 0.3 Å 量级起伏的代表性的像示于图 11-60(b),类似的像在-1V 和+1V 的偏压附近都能得到。和前面一样,在扫描过程中采用了导致隧穿电流不稳定的过偏压处理,从而使起伏的高度得到了改善。对针尖制备过程中得到的像进行分析表明,由于过偏压,针尖伸长了~25 Å,同时针尖之下的表面变得相当粗糙。针尖诱发的起伏高度的改善,来源于针尖-表面之间的很强的相互作用,这一作用导致原子的迁移和针尖的重构。除了上述变化外,曾经猜测,由于针尖-表面的相互吸引,导致表面进一步形变,其结果也会增强表面的起伏。

业已证明,电子结构效应会增强金属表面的像,虽然它对半导体表面像的增强效果更明显。事实上,局域化的表面电子态和导致弹性形变的针尖-表面相互作用,二者均被认为是密堆金属表面的原子分辨像中起伏增强的根源。在 Au 的能谱测量中,观测到位于 E_F 之下~0.3eV 处的表面态,这是对 Au(111)表面上观察到的增强起伏的支持(Everson 等,1991)。这一表面态在平台上最强,在台阶处和溅射产生的凹坑处,强度减少,而能量上无明显的移动。对位于 Al(111)表面之上的某些距离的 Al 针尖原子的情形,用第一原理进行了理论研究(Ciraci 等,1990)。考虑了三种距离:远、近、接触;发现在足够近的距离,载流态的横向约束,会增强横向的分辨。特别是由于针尖的存在,类-p_z 态被引入金属中。事实上,在逼近的接触中,由于针尖诱发电子态,起伏实际上产生了反转(Tekman,1990)。这些结果表明,弹性形变可能不会导致起伏的增强,这是因为当与位置有关的形变被 STM 的反馈系统补偿时,像中的起伏实际上被减弱(Ciraci 等,1990)。还有一种关于沾污层之下的表面像被增强的理论观点,它涉及到共振隧穿效应的作用(Zheng 和 Tsong,1990)。

为了解决金属间化合物 NiAl 中长期存在的一个问题,即它的端面是 Ni 原子还是 Al 原子,对单晶 NiAl(111)表面开展了 STM 和低能离子散射的联合研究(Niehus 等,1990)。

先前的测量业已证明，在由 LEED 所确定的(1×1)表面结构中，存在着 Ni 畴和 Al 畴的混合。在这些研究中，曾利用台阶高度、平台和岛界以确定是否有混合端面存在。在～1100K 退火的试样，显示有平坦的平台，它们被双原子台阶分开，平台上存在若干直径为～20Å的水平取向的岛。这些代表表面少数物质的岛，只有单原子台阶的高度。根据掠射的离子散射，已经确定表面上占主导的物质为 Ni。利用这一信息，从 STM 像中得出的重要结论是，占少数的岛由 Al 组成，岛之下是 Ni。使残存在表面上的氧污染全部去除的高温退火，也将使残留于表面的 Al 完全去除。对于更复杂的系统，正如在上述研究中所做的那样，必须联合使用几种分析技术，以获得结构和成分两方面的信息，这一点是很清楚的。

11.2.6.2 表面扩散

• p. 68 •

表面上金属原子的扩散，是考虑涉及物质输运或台阶运动的动力学过程的第一步。观察金属原子在金属表面上的实时自扩散，是用 Au 在 Au(111)表面上的扩散实现的(Jaklevic 和 Elie，1988)。在这里，并未观察到单个原子，但随着时间的推移的成像，使人们看到了室温下表面上针尖诱发的缺陷的演变，证明在此温度下发生了大量的原子扩散。图 11-61 显示了一系列随时间推移产生的形貌像。像(1)是一幅 400Å×400Å 的表面扫描图，图中可看到垂直的单原子台阶。像(2)是在针尖接触表面两次后得到的，从中可以看到形成了两个具有 2—3 个原子深的坑，它涉及到损失了～3000 个原子。更高分辨的像表明，这些坑沿着低指数台阶方向排列，而且相当快地发生了初始的愈合过程。其余的像是在两个小时内依次得到的，它们跟踪着室温下由扩散引起的坑的演变。凹处被填充和凸处被平滑，而坑的形状在变化中并不必须去适应台阶具有最低指数的要求。这一事实表明，控制

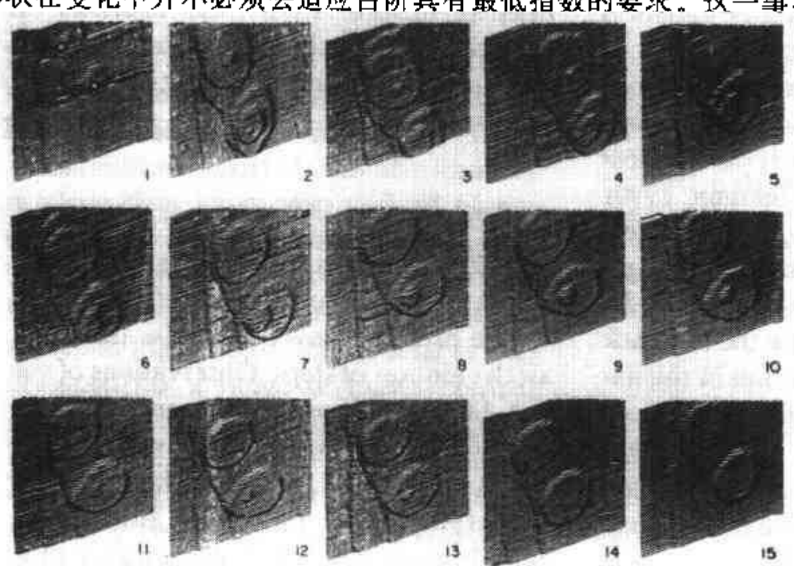


图 11-61 室温下 Au(111)表面的随时间推移(时间/幅=480s)的 400×400Å² 的 STM 像。像中的台阶具有一个原子单胞的高度。像(1)中的两个圆圈指明了针尖曾接触过的表面位置。在像(2)中可看到针尖接触后留下了具有 2—3 个原子深的坑。其余的像表明，在～2h 之内一些较小的坑被扩散原子填充(Jaklevic 和 Elie，1988)

速率的过程是从表面的远处捕获原子。通过用STM定量地分析Au表面上Au微丘的变化，对室温下Au的表面扩散系数定量地估计为 $8.4\times10^{-15}cm^2/s$(Drechsler等，1989)。

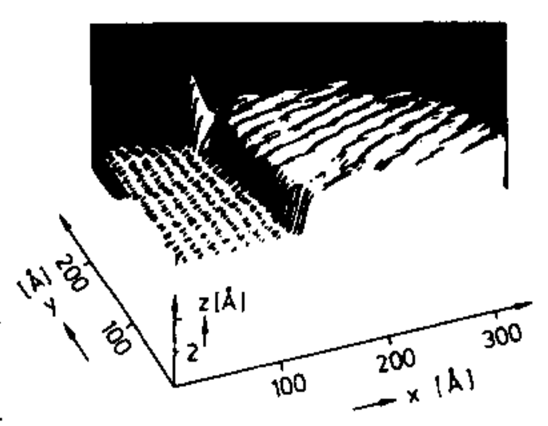


图11-62 六角重构的Pt(100)表面显示有两个互不相关的畴在表面台阶处被分开。重构延伸直至台阶(Behm等，1986)

11.2.6.3 台阶表面

· p. 69 ·

在获得金属表面的原子分辨像之前(Hallmark等，1987a)，对Au(111)表面的台阶结构已经在微观尺度进行了研究(Kaiser和Jaklevic，1987)。这种作为对大范围平均观测技术(例如衍射)的补充的微观研究表明，对于在原子尺度确定金属表面的能量，这种补充观测是十分必要的。通过测量平台尺度和台阶高度的分布，已经确定Au(111)的平衡结构包含台阶的有序排列，这种有序分布可以用台阶-台阶之间的相互排斥来解释(Kaiser和Jaklevic，1987)。

将这种方法转用到重构的Pt(100)表面，研究了畴界与表面台阶的关系(Behm等，1986)。Pt(100)表面在 $T>400K$ 时，正如LEED测定的那样，经历了向5×25"六角结构"转变的不可逆重构。STM像揭示，重构的Pt层位于第二层未重构的(1×1)层之上，表面起伏高度为～0.4Å，重复间距为～14Å(5倍周期)。如图11-62所示，像可以跨越台阶表明，重构能够延伸直达台阶，以致台阶成了重构的下一个平台和上一个重构平台的未重构的第二层之间的边界。还发现，在可以延伸至>1000Å的一个单一平台上，能够做到只有一个重构畴。这一点意味着在单一平台上存在不同的转动畴，在能量上是不利的。从台阶既不择优取向于重构畴，又不毗邻似乎与它相互作用的畴这一观察结果，可以进一步推测出台阶-畴以及畴-畴之间的相互作用的相对能量。

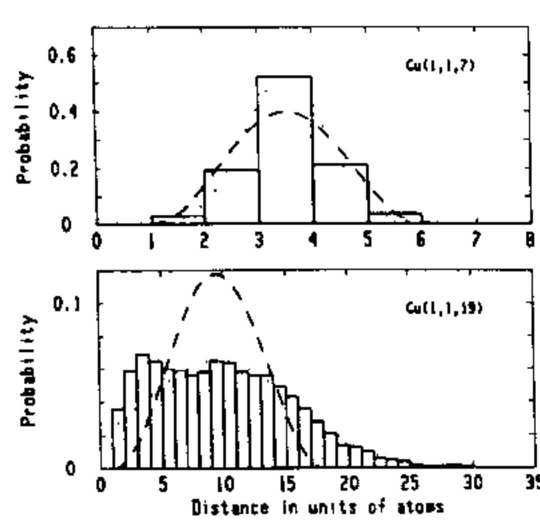


图11-63 Cu(117)(上部)和Cu(119)(下部)台阶距离的分布。由于台阶-台阶的相互排斥，(117)被稳定，如虚线表示的模拟计算结果所示。然而，相互吸引将导致(119)表面小面化，虚线所示的排斥模型失效(Frohn等，1991)

· p. 70 ·

对于所发现的其中的台阶彼此相隔相当远的系统，可以合理地认为，在这些系统中存在着台阶之间的相互排斥。由于这种相互排斥，一定的温度会导致热无序，产生弯结，这就是所谓的台阶粗化。对(11*n*)型的Cu(100)近真面上的台阶距离分布的新近研究表明，在可以避免形成(111)微观小面的足够大的台阶距离处，它的分布将出现一个峰值，但这个台阶距离仍小于纯排斥作用预言的值，如图11-63所示(Frohn等，1991)。从图可以看

出，相互排斥使(117)表面稳定，但(119)表面显示的峰，对应着两种平台宽度。已经提出，可能还有一种附加的跨越～3－5 个原子间距的较远距离的相互吸引，就像来自平行取向的偶极距的相互作用那样，这种相互吸引可能产生所观察到的台阶距离的分布。

利用仪器可以改变温度的性能，用 STM 直接测量了台阶的粗化(Wolf 等，1991)。在室温下对 Ag(111)的近真表面上的台阶成像，其像表现为沿扫描方向磨损了的台阶。这一点可以从图 11-64(a)看出，像先前对 Cu(111)成像所看到的那样(Samsavar 等，1990)，两个台阶的终端都出现在体的螺位错处。台阶破损表明，在室温下，弯结可以在扫描的时间尺度内沿着单原子台阶扩散。在室温下，杂质可以减轻或消除这种磨损，有效地降低台阶上的吸附原子脱附和再捕获的速率。对无污染表面，在 27K 观察到了破损的消失，表明此时弯结的扩散，甚至个别[1]吸附原子的运动，实际上都冻结了；所观察到的这种台阶的明锐度，一直维持到～150K。

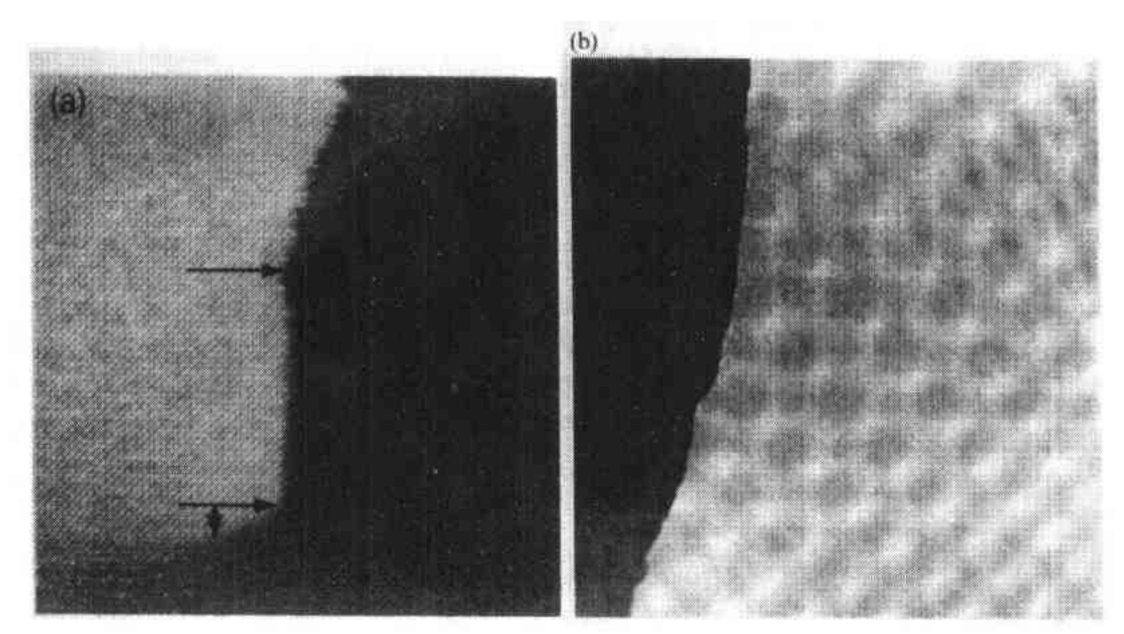


图 11-64 (a)室温下测得的台阶附近的 Ag(111)的 $340\times340\,Å^2$ 像。台阶终止于一螺位错处(短箭头标示)。台阶在两个长箭头所示的区间沿〈110〉方向运动，其高度为一层。在杂质(上部箭头所示处)之上的区域，可观察到由于弯结的扩散导致台阶的磨损，而杂质则阻碍这种扩散进入下部的无弯结区；(b)在 27K 获得的 $340\times340\,Å^2$ 像表明，台阶是明锐的，无弯结扩散的迹象(Wolf 等，1991)

11.2.6.4 吸附物诱发的金属表面重构

· p. 71 ·

众所周知，吸附物除可以形成有序的覆盖层外，还可通过消除清洁表面的重构，或通过诱导而形成将金属表面顶层包括在内的有序的重构，从而改变表面结构。由于吸附物-金属键和金属-金属键的强度相差无几，因此由吸附导致表面急剧瓦解，是合乎情理的。在这个问题中，质量的输运，或更简明点，即最顶层的原子密度，是一个至关重要的论点。如

1) 此处原文为 signal adatoms，疑应为 single adatoms。 －译者注

果过程的进行要求大规模的质量输运，问题就产生了，即在相当低的温度(例如，～300K)下，整个平台怎样转变？或者，是否有只要求局部原子重排的模型可供选择？由于平均性质的技术探测的是相当大范围的周期性，有关单个单胞水平上重构的均匀性的信息，只能用像 STM 这样的局部探针才能得到。类似地，在原于尺度估计残存的无序，也要求原子尺度的成像。我们讨论三种系统，它们显示了以下三种情况，即吸附物诱发的原重构的消除[CO/Pt(110)](Gritsch 等，1989)，通过吸附物与由台阶供给的运动原子之间的相互作用而建立的重构[O/Cu(110)](Coulman 等，1990)，以及通过表面原子的局部去除和重排而建立的重构[O/Cu(100)](Jensen 等，1990)。我们还注意到，某些特殊的吸附物的超结构，可以使近真面的台阶结构稳定，例如 S/Cu(11 1 1)系统(Rousset 等，1989)。

• p. 72 •

LEED 研究业已确定，清洁的 Pt(110)表面所显示的(1×2)重构，在吸附了 CO 分子后转变为(1×1)结构，这一转变可以发生在温度低至 250K 时。如果这一结构的改变代表从失列结构向具有块体寄存关系的表面结构的转变，则有 0.5ML 的 Pt 原子必须从像台阶边这样的源处输出。在低温结构转变中，如此大量的物质输运的可能性是很难想象的，因此，根据 LEED 的研究，提出过两种可供选择的模型。第一个，即锯齿重构模型，它仅仅需要少量原子位移；第二个模型建立在发生有序-无序转变上。图 11-65 中的 STM 像表明：CO 使未曝露的(1×2)表面层(A)转变为(B)，即在室温下的曝露，出现了一系列的孔

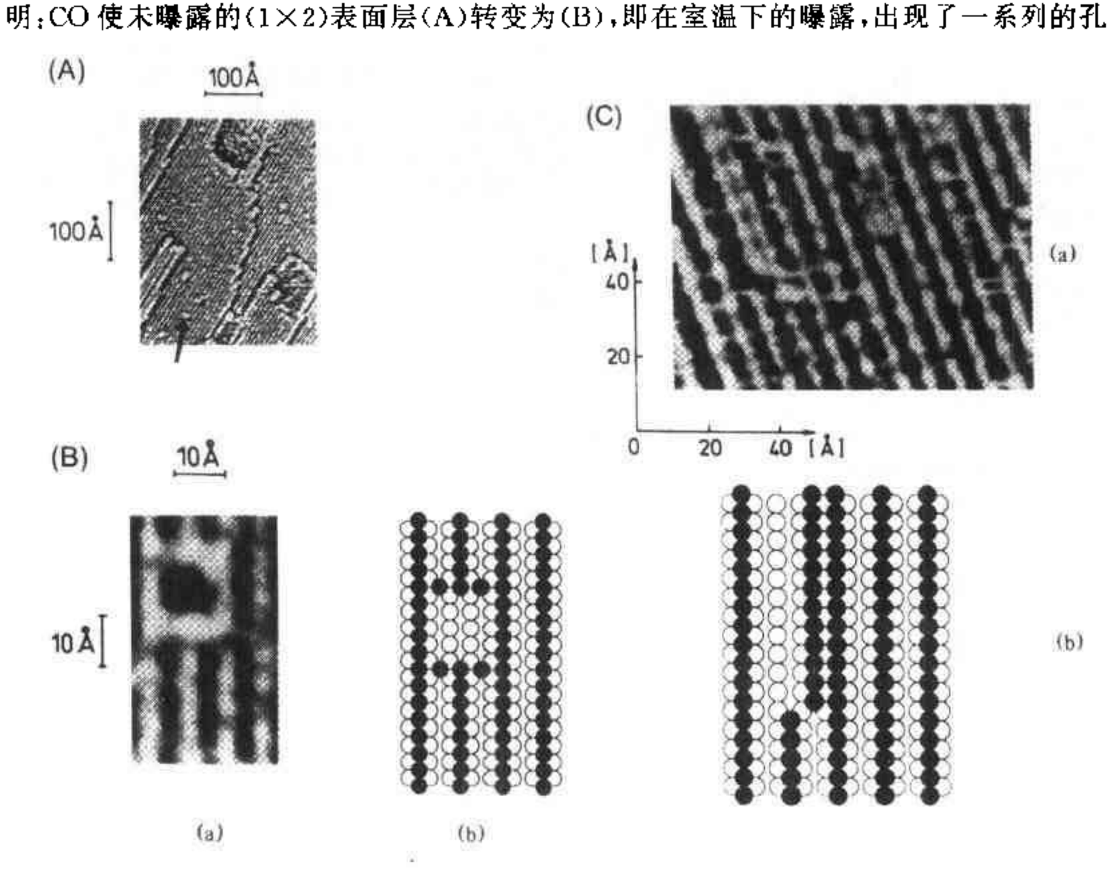


图 11-65 (A)超高真空中清洁的 Pt(110)-1×2 表面的 STM 像。(B)(a)在 CO 中曝露 1.5L 后出现了孔洞；(b)孔洞形成的原子模型。(C)(a)在 350K 得到的 STM 像表明，由于曝露在 CO 中，(1×1)结构有更广泛的生长；(b)为结构的原子模型(Gritsch 等，1989)

洞和环;(C)为在 350K 曝露于 CO 中,开始形成的(1×1)表面。由 STM 提供的这些微观图像表明,均匀的成核过程的进行伴随着形成(1×1)顶层的局部转变,这种局部转变只涉及到跨越几个点阵位置的原子的运动。在室温下,表面原子克服激活势垒,开始形成局部有序的结构;在更高温度下,原子列之间产生相互关联的移动,以形成长程的准 1×1 的有序结构。

• p. 73 •

在 CO/Pt(110)系统中的局部重排,与发生在 O/Cu(110)系统中的长程有序是大不相同的。正如 STM 所观察到的那样,(2×1)O-Cu(110)的原子结构,由沿[001]方向排列的一系列长的 Cu 原子列组成,如图 11-66 所示,这种排列,意味着表面的重排是相互联系在一起的。关于这种结构在~300K 的形成存在一个有争议的问题,即其生成是否包含大量物质的输运(Chua 等,1989),或者这种结构是否是由位于未重构的衬底之上的附加 Cu

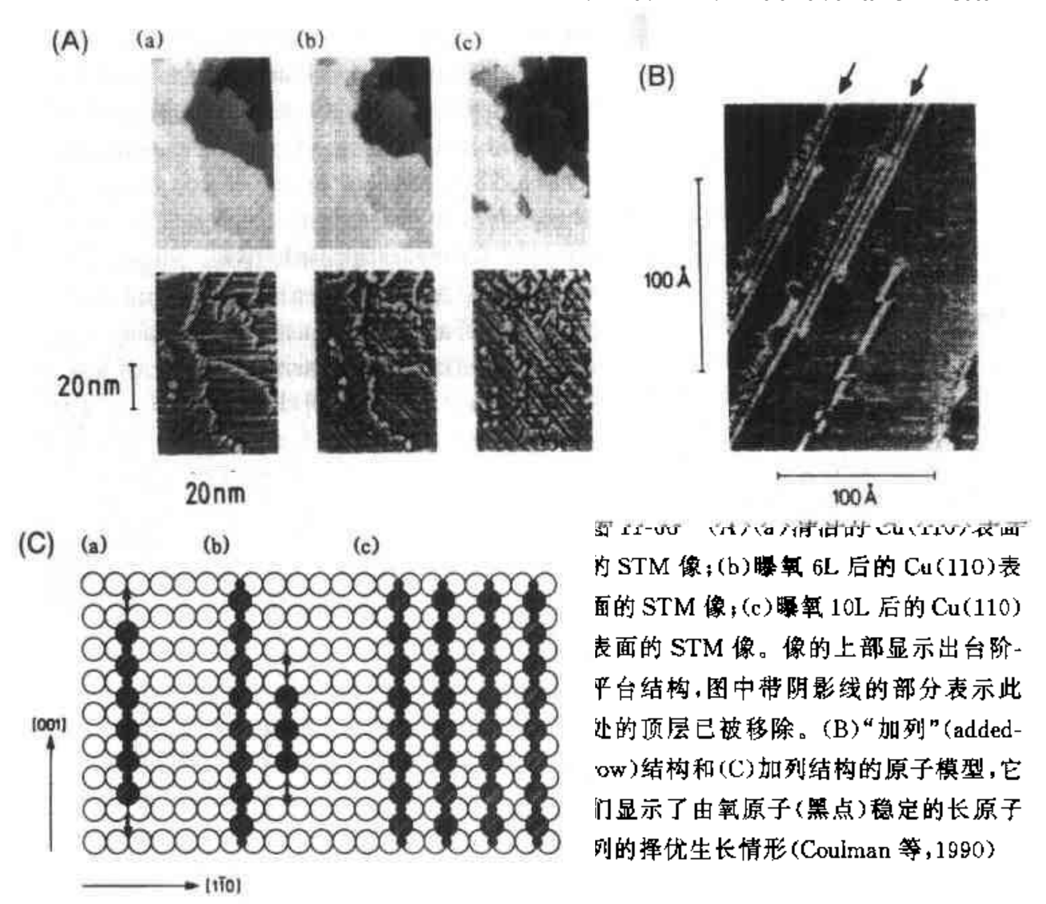


图 11-66 (A)(a)清洁的 Cu(110)表面的 STM 像;(b)曝氧 6L 后的 Cu(110)表面的 STM 像;(c)曝氧 10L 后的 Cu(110)表面的 STM 像。像的上部显示出台阶-平台结构,图中带阴影线的部分表示此处的顶层已被移除。(B)"加列"(added-row)结构和(C)加列结构的原子模型,它们显示了由氧原子(黑点)稳定的长原子列的择优生长情形(Coulman 等,1990)

原子列形成的(Coulman 等,1990)。对台阶结构的仔细观察表明,随着(2×1)岛的凝聚,台阶退缩,这一事实表明,是氧诱发了新的 Cu 列的形成,即这是一种"加列"重构;这种重构与清洁表面的顶层相比较,具有不同的局部表面原子密度。对形成直线型台阶而提出的机制是,通过与 O 的共吸附,扩散中的 Cu 原子被捕获,并使结构趋于稳定。O 吸附于桥位的 Cu-O-Cu 之间的强相互作用,使形成的直线链稳定,而原子列之间的弱相互吸引,导致相邻原子链成核。这个过程,可以看作是从二维的混合液相中,沉淀出二维固体。

在升高温度的条件下发生的第三种类型的成核,已在 O/Cu(100)系统中观察到

(Jensen 等,1990)。如图 11-67 所示,在室温下,(1×1)的 Cu 表面转变成($2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)45°-O 结构。这种重构形成的机制是:Cu 原子的局部运动,即每 4 列 Cu 原子中要移除一列;位移原子成核,并在 Cu 表面的顶上,外延生长成无序相。这种重构的结构与 Cu(110)表面一样,是由沿[001]方向排列的 Cu-O-Cu 链组成的,但这种重构的生长,依靠消化 25%的被移除的表面原子。在退火过程中,无序的 Cu 相趋于有序,其重构也发生在 Cu 岛的顶上。

• p. 74 •

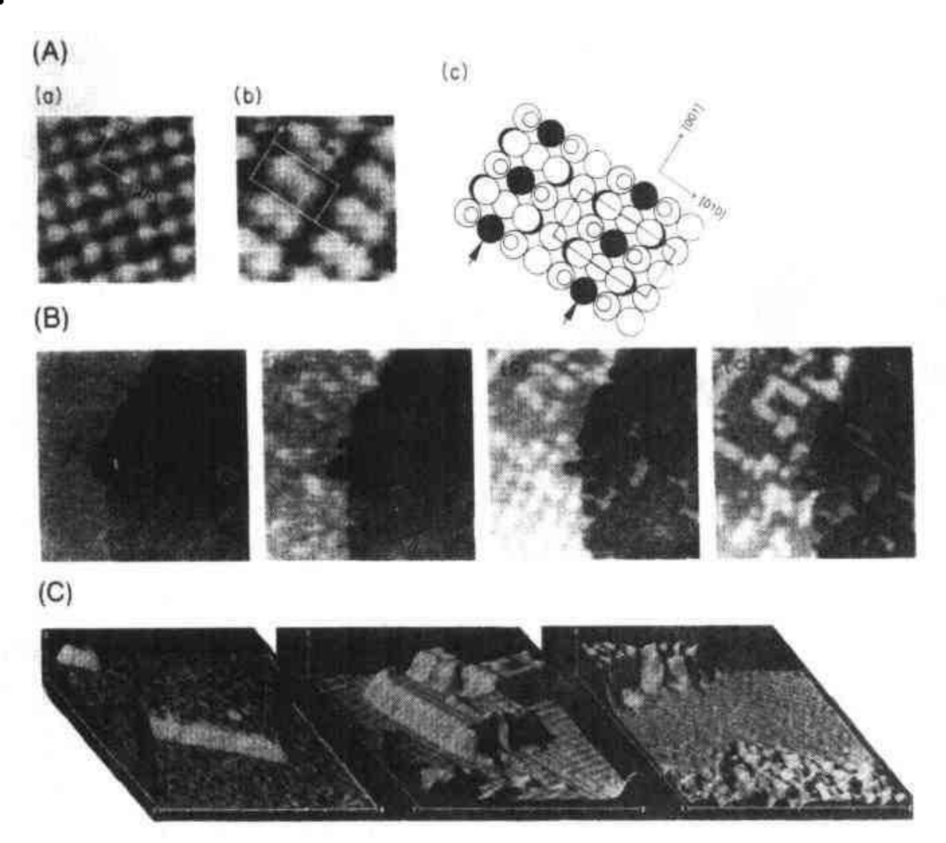


图 11-67 (A)在 Cu(100)上由氧诱导的($2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)$R45°$结构的原子分辨像。(B)在室温下曝氧后重构相的形成,左为清洁表面,右为饱和曝氧的表面。(C)室温饱和曝氧表面在 300℃退火后的像(左侧中央)。小岛之间的区域以及岛的顶部均已重构。在 500℃退火出现无序(右)(Jensen 等,1990)

11.2.6.5 金属吸附层的生长

与半导体表面上外延生长的情形一样,金属在金属上的同质或异质外延生长的细节取决于衬底的结构,原子层之间的和原子层之内的原子-原子相互作用能。在前面对金属系统中吸附原子的扩散、台阶的动力学过程,以及吸物质诱导的表面重构等的 STM 观察结果进行了讨论以后,Ag/Au(111)系统可以作为从亚单层到多层的金属-金属外延生长的实例予以讨论(Dovek 等,1989)。清洁的 Au(111)表面表现为($p\times\sqrt{3}$, $p=22-23$)的重构。如图 11-68(a)中在原子级平坦的平台上看到的那样。重构中轻度的起伏大约每隔 70Å 重复出现。淀积 0.25ML 的 Ag,形成了与清洁的 Au 表面的重构相适应的外延岛[图

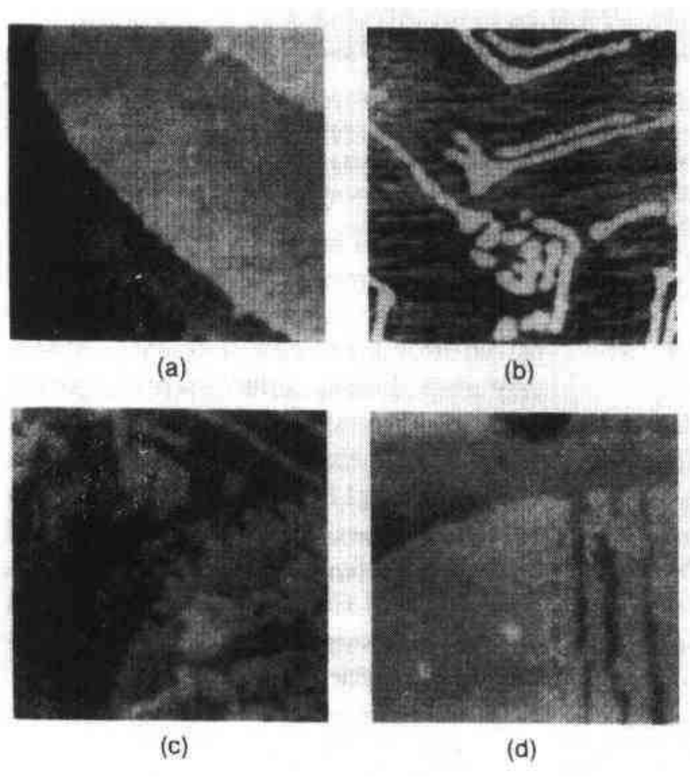


图 11-68　淀积了 Ag 的 Au(111)表面的 1150×1150 Å² STM 像：(a) 0.1MLAg；(b) 0.25MLAg；(c) 0.75MLAg；(d) 1.5MLAg。覆盖度很低时，Ag 层与衬底表面的($p\times\sqrt{3}$)重构相匹配，但在 Ag 的覆盖度超过一个单层之后，重构不再能被观察到(Dovek 等，1989)

[图 11-68(b)]。从图 11-68(c)可以看出，在接近于完全的 Ag[1]单层时，将完全消除原表面的重构，之后 Ag 长成簇，并与正在建立的 Ag(111)的对称性相匹配[图 11-68(d)]。适度退火，外延层出现的表面粗糙并不比初始的清洁表面大。

11.2.6.6　多晶金属的电阻-扫描隧道电位法

· p. 75 ·

晶体材料中的电阻，来源于载流子与点阵势中的非周期性之间的碰撞。当讨论多晶材料时，在电位跃变处，例如晶粒间界处，载流子被散射的可能性必须加以考虑。因此，金属中电阻的微观原理与存在着载流子化学势梯度的散射位置的分布有关。准同时的结构和电位成像(即同时使用 STM 作为电位计)用来确定金属膜中的电位跃变与结构的形貌之间的关系。这种方法最初被发展用于测量跨越半导体异质结的电位(Muralt 等，1987)，以后又被改进用来研究多晶的 $Au_{60}Pd_{40}$(Kirtley 等，1988b)。图 11-69(A)是扫描隧道电位术实验的示意图。采用间歇反馈模式运作，试样偏压为在成像偏压和零偏压之间变动的方波脉冲。测量电位时，在试样上加一电位差，引发电流流动，面电位计安在给定位置，使针尖-试样偏压为零。随着针尖扫动离开零位置，利用 $V_S=I_0R$，可得到试样的电位 V_S，此处 I_0 为隧道电流，R 为隧道电阻。在接近零隧穿偏压下操作，可改善信噪比，使其优于先前的方法(Maralt 等，1987)，并允许在试样上加相对而言更大的电位差。在图 11-69(B)中，可以清楚地看出形貌像中的平台与晶粒表而电位之间的空间相互关系。电位下降发生的主要区域在晶粒间界(≤1 Å)，而晶粒内部的电位梯度可能是由声子散射引起的，正如从与温度有关的测量结果推断的那样(Kirtley 等，1988b)。

11.2.7　绝缘体

· p. 76 ·

STM 运作的原理要求被成像的材料是导电的。这样看来，绝缘体和有宽带隙的半导

1) 此处原文为 Au，与图 11-68(c)的说明不符。——译者注

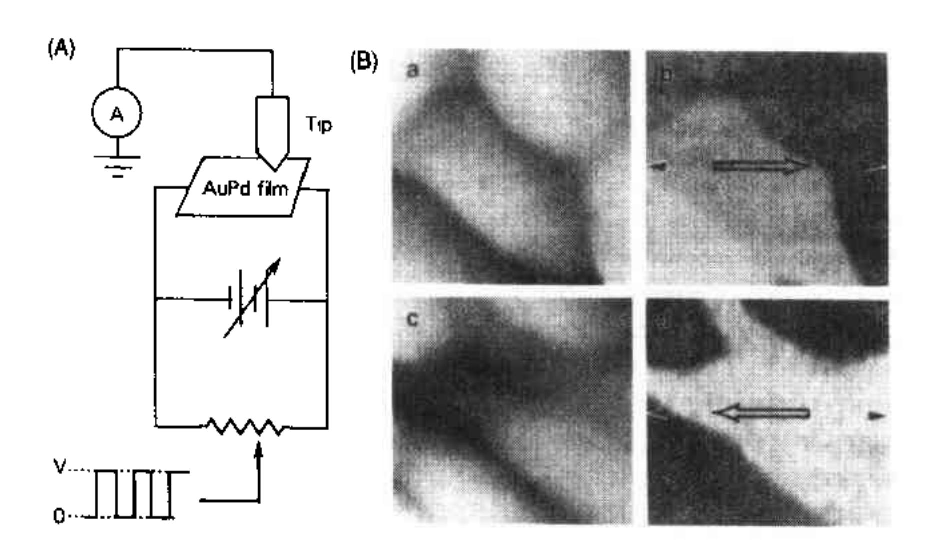


图 11-69 (A)扫描隧道电位术实验示意图。(B)左侧为 $Au_{60}Pd_{40}$膜的形貌,右侧为在电场强度为(b)+85V/cm 和(d)-85V/cm 的电位像(Kirtley 等,1988b)

体,如果不进行例如淀积导电层等表面预处理,其成像如果不是不可能的,也是很困难的。然而,正像本节将讨论的那样,对这些表面,也能够以接近原子分辨进行 STM 成像和能谱测量。这种成像和测量,对其它用来阐明绝缘表面化学的结构和电子论基础的技术,提供了重要的补充;而这些阐述,又与诸如催化,电极-电解液的相互作用,以及金属-陶瓷封接等问题有关。虽然原子分辨的结构信息,也可用 AFM(见 11.3)等替代方法得到,但局部电子结构的确定,只能用 STM。对于具有宽的体带隙的单晶和多晶材料,为了测到隧穿中起作用的电子态,一般都要求更高的隧穿偏压。正如前面在 CaF_2 系统的情形中提到的(Avouris 和 Wolkow,1989b),相对于导带或价带边的费米能级位置,对确定偏压条件是决定性的。此外,在体带隙中,可能存在表面态,这些表面态提供参与隧穿的电子态,并给出特定位置的像。还有,对这些材料掺杂,常常能提供足够的电子输运用于成像。虽然掺杂产生的电子态允许在低偏压下操作,许多这些系统都普遍存在一个问题,即如何保证表面的清洁度和理想的化学配比。使用补充的测量技术以分析其(真空中的)成分,是缓解其中某些问题的方法。应当指出,多晶材料成像的主要问题在于区别形貌变化和谱变化的能力,特别是在晶粒间界处。

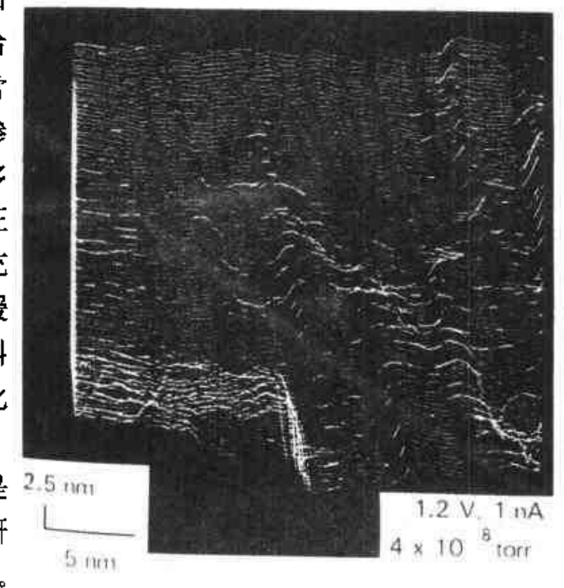


图 11-70 在 10^{-6}Pa 真空中测得的 SiC 基面的 250×250Å^2 像(Bonnell,1988)

大块绝缘体表面成像的第一个成果,是在空气中和在真空中对单晶 SiC 的 STM 研究(Bonnell,1988;Bonnell 和 Clarke,1988)。图 11-70 是在 HF 中刻蚀过的 SiC 基面(真空中)的 250×250Å^2 像。从像中可以看到被~

14.5Å分开的台阶，以及台阶高度在14Å和30Å之间的变动。在空气中测得的*I-V*曲线，显示出反对称的或整流的特性，而在真空中测得的*I-V*曲线，表现出更多的对称性。这一点，曾归因于曝露于空气中的表面被污染。在真空中测得的谱，在位于SiC块体的能带间隙2.89eV处，发现存在着三个电子态。这些态，到底是本征的，或来自刻蚀引起的污染，还是意味着表面的氧化物，尚未确定。

· p.77 ·

过渡金属氧化物，例如有宽带隙的离子半导体TiO_2，作为催化剂载体和电极等等方面，都有广泛的应用。在这些应用中，原子尺度的物理学和化学知识是很重要的。与此类似，在界面的形成中，表面处键合的化学信息也很重要。TiO_2的STM像已有若干报导，有的在空气中成像(Fan和Bard，1990；Gilbert和Kennedy，1990)；有的在电解液中成像(Itaya和Tomita，1989)。在真空中得到的还原的TiO_2(110)的STM像(Rohrer等，1990)，展示了这些系统所表现的最清晰和复杂的表面形貌。图11-71是在UHV中得到的TiO_2 ($V_{np}=-2eV$)的未占据态像，试样在真空中进行清洁处理，经过空气输入到UHV系统中，之后原位退火。从图中可以看到取向沿$[1\bar{1}1]$的周期性列，彼此相隔8.5Å，沿着列的起伏显示出3.4Å的周期性。大约20Å宽的暗列沿$[\bar{1}13]$平行于表面台阶伸展，它们的高度在2Å和10Å之间变动。这些像不可能直接与块体的端面结构相联系。对这些像的分析，需要考虑与缺氧有关的表面非化学比，以及晶体的切变，在所建议的模型中，电子穿过隧道进入Ti的未占据态，因此亮区归因于Ti原子，面暗区与氧原子相对应。考虑到存在着$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$的切变分量，从而为所观察到的表面结构提供了一种解释，即所观察到的列的起伏是高度为1.6Å的台阶。

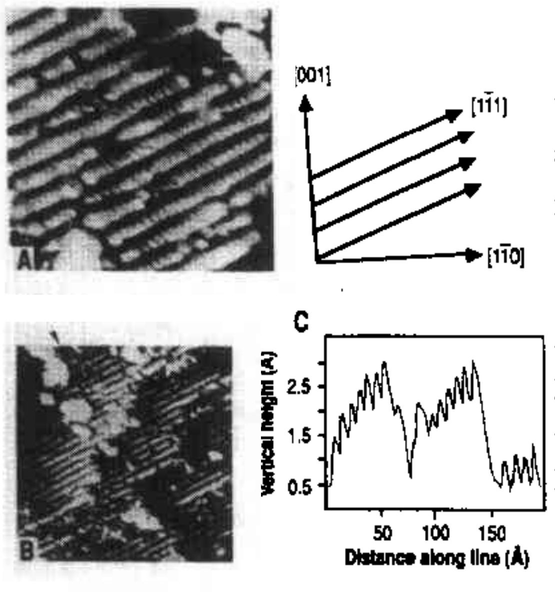


图11-71 (A)TiO_2(110)表面的109×109Å²像显示出有沿$[1\bar{1}1]$方向的周期排布的列。(B)含有沿$[\bar{1}13]$排布高度为～0.5－5Å台阶区域的246×246Å²像。在(C)中，沿(B)中点线作剖面图以显示台阶(Rohrer等，1990)

· p.78 ·

相对于单晶表面，多晶材料的成像提出了一些特殊问题，这是因为晶界的存在，使得很难定义晶轴。此外，各个晶粒之间的以及跨越晶界的电导的改变而引起的像的变化，必须与结构的变化加以区别。新近对ZnO多晶的研究提出，可能在晶粒间界微晶晶轴处，获得了形貌的和电学的信息(Bonnell，1988；Rohrer和Bonnell，1990)以及这些表面在成像中的化学效应(Bonnell和Clarke，1988；Rohrer和Bonnell，1991)。铋的氧化物经常被加入ZnO中，以改善作为压敏电阻的这种材料的性能。因此，晶界处电阻的增加，被归因于偏聚的Bi，它导致相邻的ZnO的能带上弯，产生能带贫乏区。图11-72所示的多晶ZnO的像中呈现出很大的平坦区域，它们是一个一个的ZnO晶粒，这些构成像的～90%的区域，含有台阶和小面。在平坦区域之间的

凹陷区是晶粒间界，这些区域由于电导率低而表现为凹陷。某些表现为金属性的区域归因于杂质。晶粒上的隧道谱指出，表面的费米能级被钉扎在两个缺陷诱发的表面态之间。体的费米能级一般被很狭的施主态钉扎在靠近能隙顶处。在低导电区域测得的能隙相当狭。这些区域靠近而不是远离晶界。与成分有关的能隙的这些变化，被认为是由导致多晶材料的电阻增加的局部能带弯曲的类型和程度造成的。这个结论设想，能隙的变化起源于块体，而不仅仅是一种表面现象。

• p. 79 •

$SrTiO_2$ 和其它钙钛矿金属氧化物在表面的光催化反应中和作为薄膜衬底，都是很重

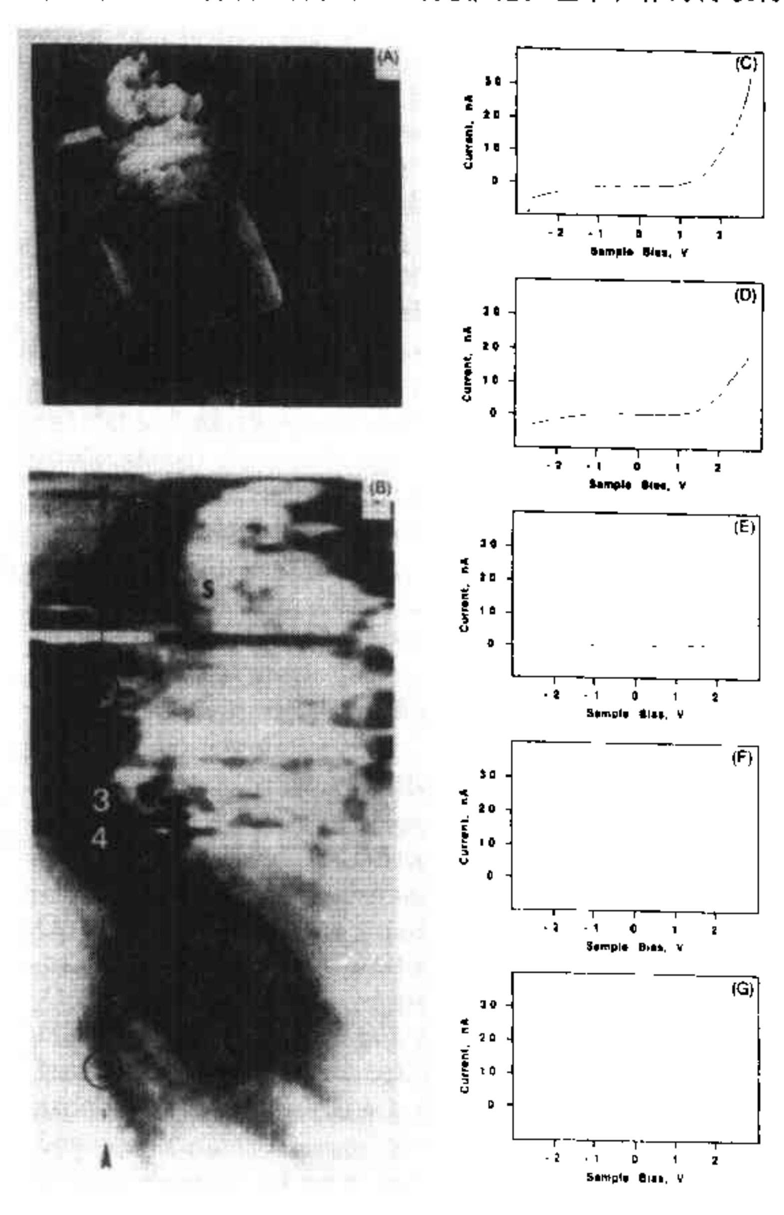


图 11-72　ZnO 多晶的晶界处于像中心的(A)宽区像和(B)2000×4000Å² 像。亮区对应于 ZnO 微晶。沿晶界的五个位置的$(dI/dV)/(I/V)$图示于右侧：位置 1 对应图(C)，2 对应(D)，3 对应(E)，4 对应(F)，5 对应(G)(Rohrer 和 Bonnell，1990)

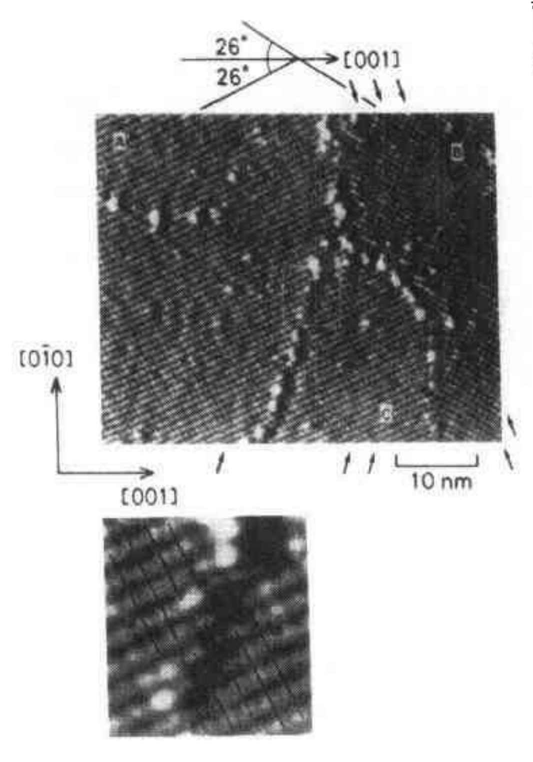


图 11-73　针尖偏压为 −0.6V、隧道电流为 400pA 时得到的 $SrTiO_2$(100)表面的 400×400 Å^2 电流像。可以清楚地看出，台阶将表面分隔成三个方形点阵区，A 区与 C 区之间相对滑动了半个点阵常数值，A 区相对 B 区转动了 52°(Matsumoto 等，1992)

要的材料。用 LEED 观察和光辐射测得的 $SrTiO_2$(100)表面的(2×2)有序超结构，被认为是由氧空位复合体组成的表面缺陷的有序列构成的。这些氧空位复合体产生能隙中央的电子态(中隙态)。STM 研究(Matsumoto 等，1992)显示，未掺杂的和掺 Nb 的 $SrTiO_2$(100)表面，在 1200℃退火后，有平坦的区域，其表面上的吸附颗粒混乱地排列着。未掺杂的试样由于能隙中存在由空位诱发的电子态而具有导电性。图 11-73 显示出掺 Nb 试样表面的一个区域，台阶将此区域划分为三个平坦区。4.2 Å 的台阶高度恰为一个单胞的高度，所以两个平台的端面相同，或为 SrO，或为 TiO_2。区 A 相对于区 C 滑移了半个周期，而 A 与 B 相互转动了 52°。原子分辨的像真实地揭示出，8×8 Å^2 的正方点阵相，相对于体的晶轴转动了 26°；表面起伏的振幅，与在金属表面上观测到的类似。其点阵尺寸，与 LEED 报导的 2×2 超结构相对应。计算表明，几何结构和电子结构均可以用由 TiO_2 组成顶层，而氧空位复合体 Ti^{3+}-O 排列成 2×2 来解释。观察到的吸附颗粒可能是 Sr 原子或 SrO 复合体。

11.2.8　层状化合物

石墨是在 STM 中最经常使用的材料之一。因为它可以被制成平坦的清洁表面，石墨被用作金属、有机或生物薄膜淀积的衬底，以及用来对压电元件的横向标度进行校准。石墨是一种层状化合物，层与层之间键合强度很弱，其表面制备简单到用粘性胶膜将其最上层撕去，即曝露出一新鲜表面。又因为其表面相当稳定，很早就证实，石墨表面可以在空气中成像(Schneir 等，1986)。许多关于 STM 和 STS 的概念，以及针尖和表面的相互作用，正如下面要讨论的那样，都是从早期的石墨像中演化和发展出来的。人们对插层石墨的几何结构和电子结构之间的关系有着浓厚的兴趣，很自然地会将这些系统与纯石墨进行比较。此外，层状化合物普遍具有优异的摩擦性能。这是因为它们的单个的层与层之间很容易滑动。将来的目标是，将层与层之间的几何结构与宏观的摩擦力联系起来。

• p. 80 •

早期关于石墨的实验和理论工作表明，尽管获得原子分辨相当容易，对像的解释远不是像预期的那样直接了当(Schneir 等，1986)。图 11-74 中的石墨(0001)面的 STM 像是在 V_t=55V 和 I_t=1nA 得到的，它已经暗示出某些令人迷惑不解的情形。首先，像呈现出三重对称结构，而点阵却是六角结构。其次，所观测到的表面起伏为～35 Å，这个值显著地超

过了 π 态起伏的计算值 0.2Å，或接近 E_F 处的电子态的计算值 0.8Å（Selloni 等，1985）。图 11-75 左侧的图表明，取决于针尖的条件，可以观测到完整的反常系列像。

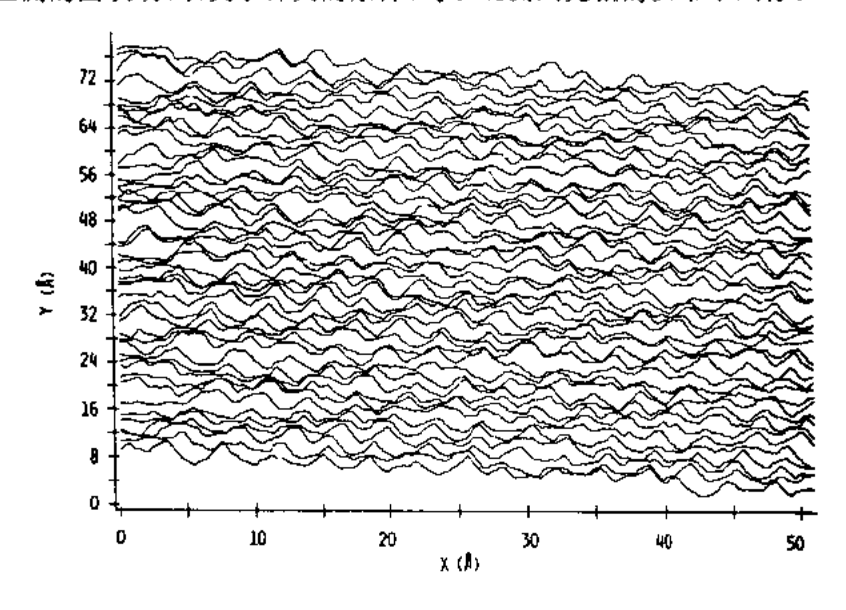


图 11-74 在 $V_t=55V$，$I_t=1nA$ 记录的热解石墨（0001）表面的线扫描图。规则的极大值起伏为～3.5Å

利用石墨的层与层之间的相互作用，可以对观察到三重对称而不是六重对称的结果做出解释，这种相互作用产生了狭的受限制的费米表面（Selloni 等，1985）。如图 11-76 所示，石墨的堆垛顺序为 ABAB，从中可以辨别出两类 C 原子：α 和 β。α 原子恰好位于第二层原子的顶上，而 β 原子则否。石墨表面电子结构的理论计算（Batra 等，1987；Tomanek 等，1987）表明，是 β 态主导着 STM 像，这些 β 态与靠近 E_F 的那些电子态相对应。

• p. 81 •

对像中起伏增强的原因曾考虑过几种解释：低维系统的独特的电子结构效应（Tersoff，1986）；针尖-表面相互作用的结果（Soler 等，1986）；以及隧道间隙中的污染的影响（Mamin 等，1986）。原则上，所有这些因素可能都在一定程度上起了作用。对于低维系统，存在着费米表面崩塌成表面 Brillouin 区（SBZ）角隅中一点的可能性（Tersoff，1986）。对于在隧穿过程中只含有唯一的电子态的隧穿偏压，形成像的波函数也是唯一的。如果 $\boldsymbol{k}$ 位于 SBZ 的边缘，晶体势有一傅里叶分量 $2k_F$，则在 E_F 处形成一能隙，并有带结点的驻波形成。石墨能够满足这一条件，它可以看作是一种具有零能隙的半导体；电荷波密度系统（Coleman 等，1985）和半导体表面态（Stroscio 等，1986）也都满足这一条件；这或者是因为 $2k_F$ 是表面的倒易点阵矢，或者是因为 $2k_F$ 电荷密度波的畸变。于是，像是单个波函数的印迹，虽然它可能具有点阵的周期性，但并不必须反映真实原子的位置。还有，表面的电子态与下层那些虽然很弱的电子态的混合，也会使对单个原子列或原子片的简单化的描述改变。相对于理想的原子列或原子片，这将降低起伏振幅。

• p. 82 •

除电子结构效应外，石墨上的起伏还随着 V_t 的减少和 I_t 的增加而增加。虽然低的 V_t 值是在近 E_F 处成像的条件，但由于电子结构效应，它可能使像产生很强的起伏。这些情况

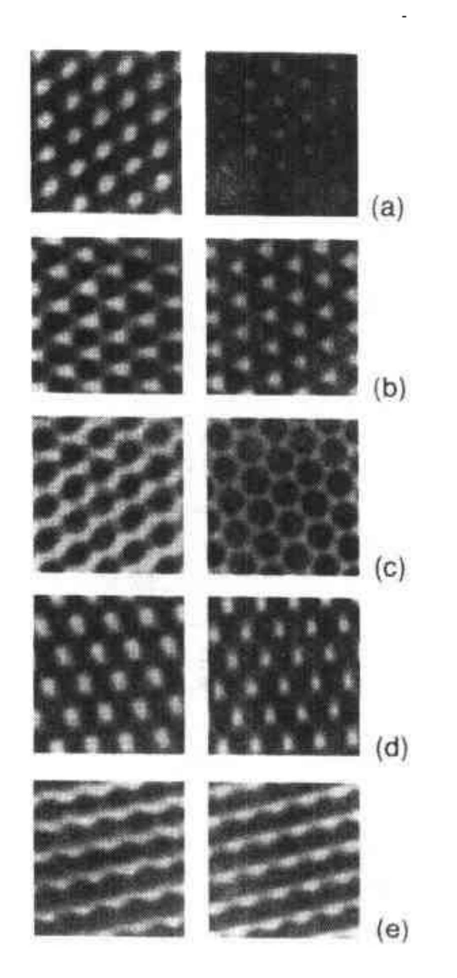


图 11-75　左侧为实验上观察到的石墨像，右侧为计算机产生的像，详见文中的讨论。(a)中的实验像为标定像(Mizes 等，1987)

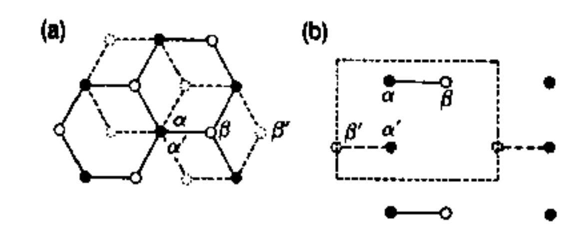


图 11-76　六角结构的 HOPG 石墨中，两个连续的层显示有不等同的 α 和 β 两种位置。(a)为顶视图；(b)为侧视图(Tománek 等，1987)

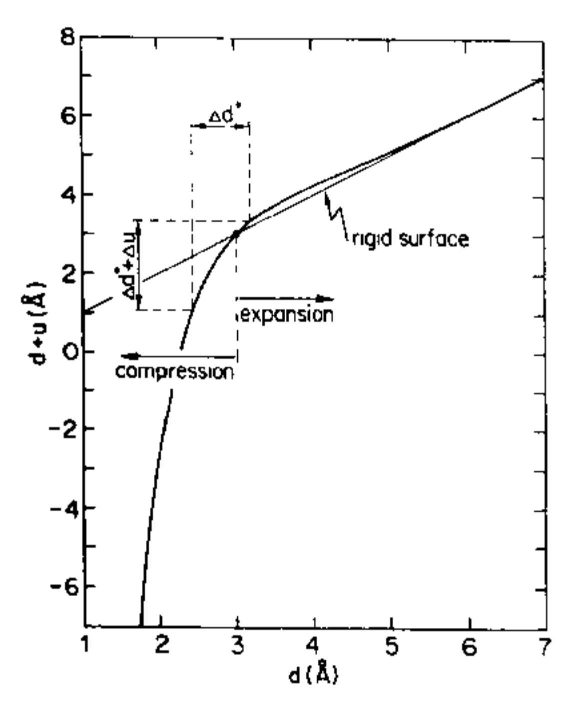


图 11-77　隧穿针尖导致石墨形变的参数化计算结果。针尖运动 Δd^*，导致表面增强运动 $\Delta d^*+\Delta u$(Soler 等，1986)

表明，当隧道间隙为最小时，这种效应最强。因此有人认为，针尖和试样之间的相互作用，可能会使那些层与层之间结合强度弱的材料产生弹性形变，导致所观测到的结果(Soler 等，1986)。图 11-77 提供了变动参数的计算结果，它显示了在何种条件下可以观测到石墨相对于刚性表面的收缩和膨胀。我们注意到，以恒高模式运作，就不会产生所观察到的针尖诱发的形变(Tomanek 等，1987)

显示在图 11-75 左侧的同一试样产生出各种不同的像表明，用 STM 对同一点阵可能得到一系列反常结构。这一点被归因于与针尖接触的多重位置的隧穿过程(Mizes 等，1987；Ishiki 等，1990)。在最简单的图像中，决定像的参数与参与隧道过程的 s-波函数的相对位相有关。具有三重对称的石墨像，可能由等振幅的三个傅里叶分量决定。如果两个针尖位置起作用，则 STM 像是两幅像的叠加，叠加时，要考虑来自两个针尖位置的隧道过程的相对振幅和位相。以多重位置对隧道过程做出贡献的针尖，可以用 s-波的叠加描述。在图 11-75 中，计算机产生的像对应于三角点阵，其中三个傅里叶分量的位相和振幅都有移动。开始的像来自单一针尖(a)，反常像(b)和(c)分别与一个傅里叶分量具有 $\pi/2$ 和 π

的相位移动对应。如果傅里叶分量中的两个的振幅大大超过第三个分量的振幅，则产生像(d)；如果是一个傅里叶分量占主导，则产生像(e)。

在点接触模式中，电子流过一污染层，这被认为是对空气中石墨成像所观察到某些结果的又一种解释(Colton 等，1987)。显然，由于针尖与表面的相互作用，可能产生一个相当大的接触面积(Mamin 等，1986)，这将导致所观察到的隧道电流对针尖 z-位移依赖性变弱。这种由污染层造成的形变曾用来说明，为何即使 z-位移超过≤100Å，也可能观察到原子像。为了支持这些看法，使用了外表涂敷石墨的针尖，或用石墨针尖(铅笔尖)进行能谱测量，结果表明，与穿过真空势垒所预期的情形相比，势垒高度降低，函数依赖关系不同(Colton 等，1987)。此外还证明，如果采用石墨碎片作针尖，它可以作为具有三角对称的多重原子针尖，以产生反常的 STM 像。

多年来，人们对石墨插层化合物(GICs)有很大的兴趣，这是因为它们具有独特的电、光和输运性能。作为施主材料的 GICs，例如 C_nM，此处 M 代表碱金属，将电荷施给宿主石墨。受主 GICs，例如 C_nX，此处 X 为金属氯化物或其它 Lewis 酸，从石墨宿主中移除电荷。在石墨层之内的插层重复单元被称为阶，n-阶的 GIC 表示每 n 个石墨层有一个插层。这些材料中有很多材料都有污染和稳定性问题，从而限制了对它们的表面性质的研究。在真空中，插层化合物可能被耗尽；而在空气中，又常常很容易反应。不过，用于表面分析以及实际上用于原位表征的试样制备，均可以在纯惰性气氛下进行。有关 GICs 体结构的那些问题，可能也出现在表面上。含有插层物质，将影响费米表面的形状和电子结构。上述因素，再加上屏蔽上的差别，预料将改变 STM 像的起伏。此外，有关表面物质的化学比、结构及性质的信息，均可用 STM 得到。

· p. 83 ·

在 Ar 气氛下，对 1-阶 C_6Li 的 STM 研究(Anselmetti 等，1989)，发现有三类平台结构分别具有不同的面内点阵常数，如图 11-78 所示。像(a)的点阵常数为 0.35nm，与接近于密堆的 Li 原子组成的非共格表面点阵相对应。像(b)和像(c)为共格的超点阵。(b)中的点阵常数为 0.42nm[1)]，这是 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构的预期值；而(c)中的点阵常数为 0.49nm，与 2×2 结构对应。体结构为 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$。STM 像中的起伏与 HOPG 在 $V_t\leqslant 200mV$ 测得的差不多，但比 $V_t\geqslant 200mV$ 时测得的值小得多。这些结果与理论计算部分相符(Selloni 等，1988)，但比对低偏压条件下预言的起伏大得多。由此断定，所检测的层为 Li 面不是 C。对于这种 1-阶化合物可以预料，解理将在表面上遗留下某些插层物质，而 Li 在表面上的高度可动性，将可能导致非共格的和 2×2 结构的出现。2×2 结构与 C_8Li 的体结构，以及类体的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构相关联。

C_8M(M＝K，Rb，Cs)的 STM 像表明，与体结构一样，2×2 为主导结构(Kelty 和 Lieber，1989)。此外，C_8Rb 和 C_8Cs 也显示有新的非六角的一维超结构(Anselmetti 等，1990)。C_8Rb 的 2×2 超点阵见图 11-79(a)。这些一维结构的三种旋转的 $\sqrt{3}\times 4$ 畴示于图 11-79(b)，而 C_8Cs 的 $\sqrt{3}\times 4$ 超结构的单畴示于图 11-79(c)。此外，还观察到 $\sqrt{3}\times\sqrt{13}$ 超点阵。2×2 结构的像显示有增强的起伏，这可能起因于电荷密度波(Kelty 和

1) 此处原文单位为Å，与上下文和图的说明不符。——译者注

Lieber,1989;Anselmetti 等,1990)。一维结构具有缩减的起伏,它们的存在与表面上碱金属贫乏相符。根据所观测到的畴的尺寸断定,形成畴的驱动力显然是短程的,并且认为上述结果可能是由与之相伴随的电荷密度波的叠并引起的(Anselmetti 等,1990)。

• p. 84 •

对受主材料 1-阶 C_6CuCl_2 GIC 的研究发现,像的起伏依赖于极性(Olk 等,1990),如图

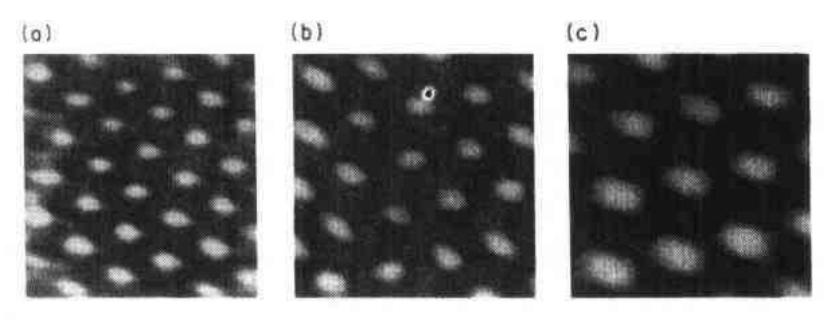


图 11-78　从 C_6Li 表面的不同平台上测得的三幅 18×18 Å^{2}STM 电流像。它们显示的超点阵,具有(a)0.35nm(非共格);(b)0.42nm(共格)和(c)0.49nm(共格)三种点阵常数(Anselmetti 等,1988)

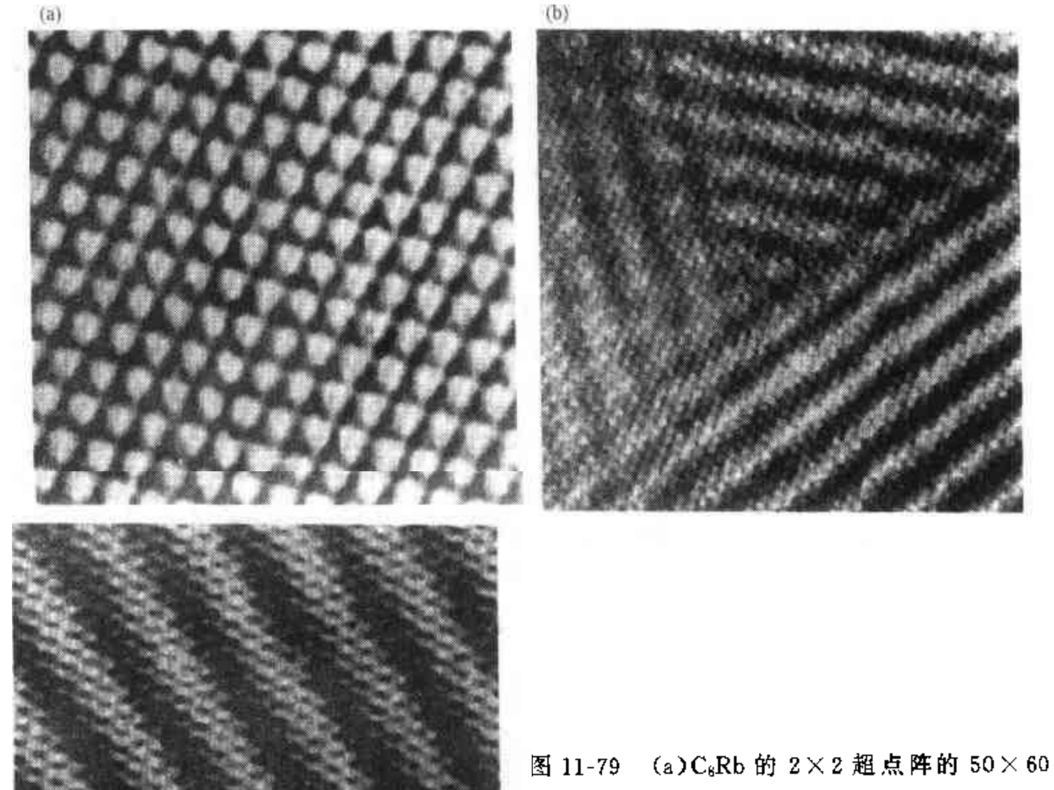


图 11-79　(a)C_8Rb 的 2×2 超点阵的 50×60 Å^{2}STM 像($V_t=-50$mV,$I_t=3.4$nA);(b)C_8Rb 的三个旋转$\sqrt{3}\times4$ 畴的 100×90 Å^2 像($V_t=-20$mV,$I_t=2.0$nA);(c)C_8Cs 上单个$\sqrt{3}\times4$ 畴的 75×65 Å^2 像($V_t=160$mV,$I_t=1.5$nA)(Anselmetti 等,1990)

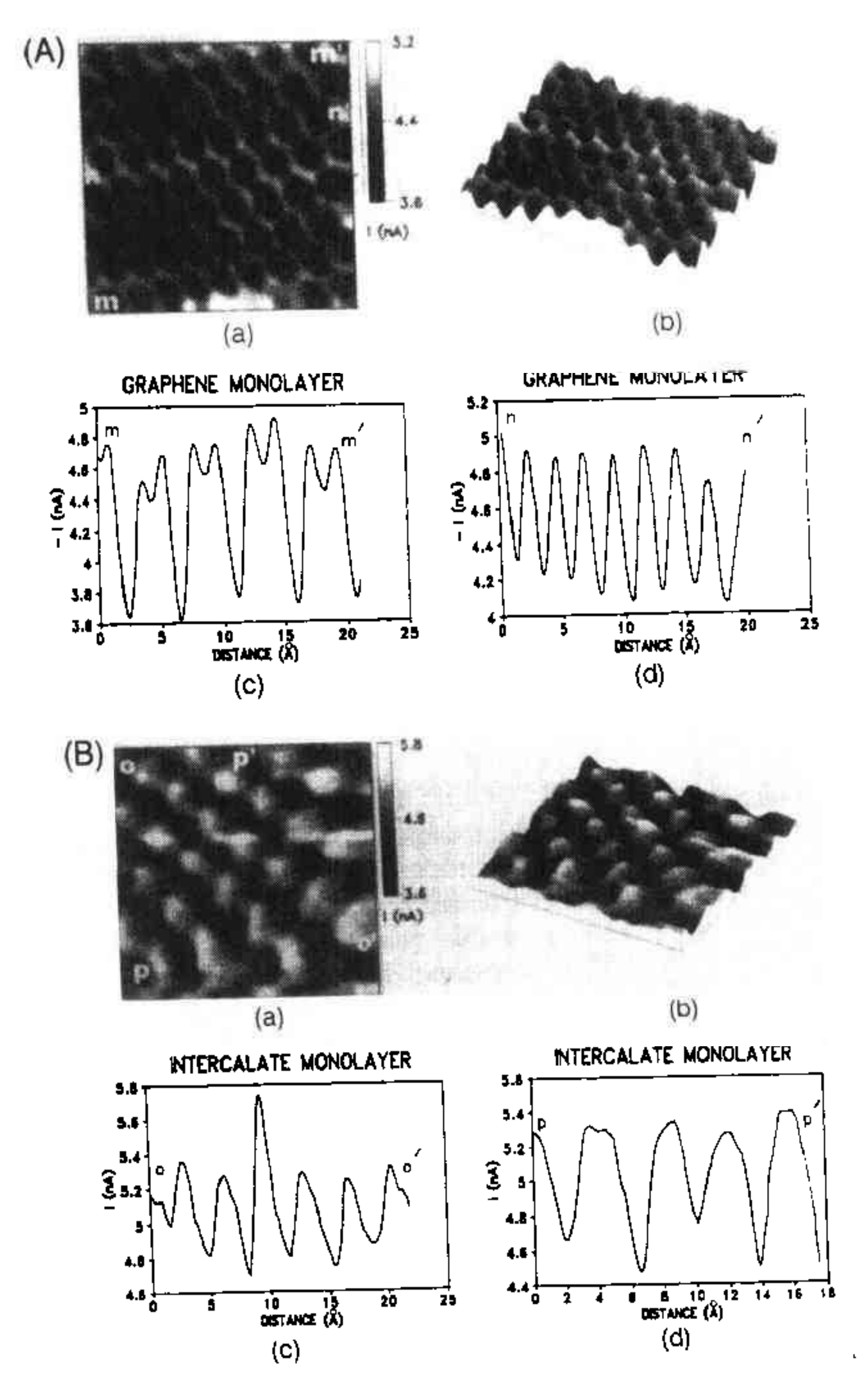


图 11-80　C_6CuCl_2 的带有线扫描的 20.75×20.75Å^{2}STM 像：
(A)V_t=10mV；(B)V_t=－10mV(Olk 等，1990)

11-80 所示。在 V_t＝10mV 测得的像显示，无论是 β 还是 α 位置，均有均匀的起伏。然而，在 V_t＝－10mV 得到的像则显示石墨的 α-β 非对称现象。采用对 C_6Li 的计算结果所做的解释(Selloni 等，1988)断定，在 V_t>0 时，代表隧穿来自位于第一层下面的 $CuCl_2$ 分子；而 V_t<0 时，代表隧穿来自表面上的 C 原子。前面的结论表明，插层物质将削弱或消除

石墨中层与层之间的耦合，正是这种耦合产生了 α-β 位置的不对称现象。对位置的非对称性的消除与电荷迁移以及施主/受主类型的关系，曾通过对 GICs 的电子结构的计算进行了预测(Qin 和 Kirczenow，1990)。

· p. 85 ·

新近对金属二元硫属化合物的摩擦学方面的研究证实，通过对照与比较表面的结构和电学的性质而提出有重大技术意义的问题时，STM 和 AFM 彼此具有互补性(Lieber 和 Kim，1991)。层状材料是优越的润滑剂，这是因为它们的各个面之间键合作用很弱。虽然许多金属二硫化物的结构是类似的，其中 MoS_2 尤其具有非凡的优异的润滑性能。研究的目的之一是要确定，如果系统地了解了置换式化合物，能否对 MoS_2 的非凡性能提供某些认识上的启示。MoS_2 的 S 原子的 STM 和 AFM 像表现为相当匀称的六角结构，其周期为 3.2 Å [图 11-81(a)]。Ni 置换的化合物 $Ni_xMo_{1-x}S_2$ 的像[图 11-81(b)]表明，S 原子的起伏有了某种变化，它可能表示着 Ni-S 和 Mo-S 键之间的差别；但在表面结构中，这两种化合物之间的主要方面，并无差别。STM 像更加令人惊奇。在 E_F 附近的电子态中局域化的电子结构缺陷，由测得的表面起伏的显著缩减表示。另一类化合物，即由 Te 部分替代 MoS_2 中的 S 而产生的 $MoS_{1.75}Te_{0.25}$，如在图 11-81(c)中看到的，表现出有类似用 AFM 观测到的原子尺寸的突起。这类突起的数目受 Te 的浓度调节。然而，类似的局域化的电子结构的变化，并未被 STM 观察到。虽然根据这些观察，对这类材料的摩擦学性能至今尚无直接的结论，但有一点是很清楚的，即表面性质的电子结构和几何结构，可能起了不同的作

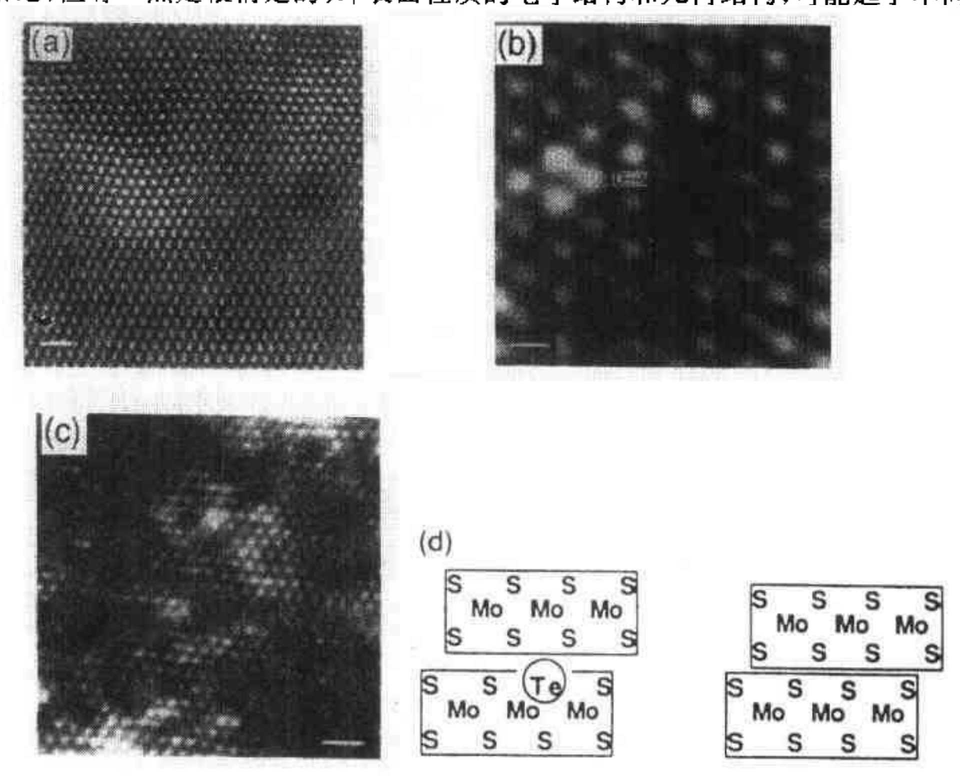


图 11-81 (a)MoS_2 的 9×9nm^2；(b)$Ni_{0.1}Mo_{0.9}S_2$ 的 2.5×2.5nm^2 和(c)$MoS_{1.75}Te_{0.25}$ 的 8×8nm^{2}STM 像；(d)为一种可能的结构改变示意图。它表示 Te 将削弱纯 MoS_2 中层与层之间的交互作用(Lieber 和 Kim，1991)

用。二者的关系对研究和提出有关层状化合物的摩擦行为的系统图像，可能是关键。

· p. 86 ·

11.2.9 电荷密度波系统

· p. 87 ·

电荷密度波(CDWs)，是固体的电荷密度的周期性畸变，它是在波矢接近 $2k_F$ 时，由费米表面的不稳定性激发的。电荷的这种再分布，导致点阵畸变(Peierls 畸变)，并在费米表面产生能隙[1]。这一过程发生在足够低的温度下，也可以扩展到室温以上。此外，在不同的温度下，单一系统也可以存在几种 CDW 相。由于低维材料都具有独特的费米表面现象，它们包括了具有层状结构的过渡金属二元硫属化合物，如 $TaSe_2$ 和 TaS_2(Coleman 等，1985；Coleman 等，1988；Thomson 等，1988；Slough 等，1989；1990，1991；Wang 等，1990；Wu 和 Lieber，1990a；Burk 等，1991)，以及准一维的过渡金属三元硫属化合物，如 $NbSe_3$ 和 o-TaS_3(Gammie 等，1989a，b；Gammie 等，1991)和金属氧化物青铜(Nomura 和 Ichimura，1990；Mercer 等，1991；Rudd 等，1991)。此外，缺陷和杂质可能钉扎非共格的 CDW 结构(Wu 等，1988)，也可能扰乱共格的 CDW 超点阵(Wu 和 Lieber，1990b；Coleman 等，1992)。

图 11-82 显示的STM 像来自第一次报道的有关层状结构的二元硫属化合物的CDWs的研究(Coleman 等，1985)。此处 1T-TaS_2 在 77K 成像时，观测到点阵间距为～3.5a_0，并形成$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$超点阵，其振幅为～4 Å。在更高温度下，结构向非共格的 CDW 相转变；在室温下，可以看到近乎共格的相(Wu 等，1988)，因为这种相存在的温度区间为 183－353K。

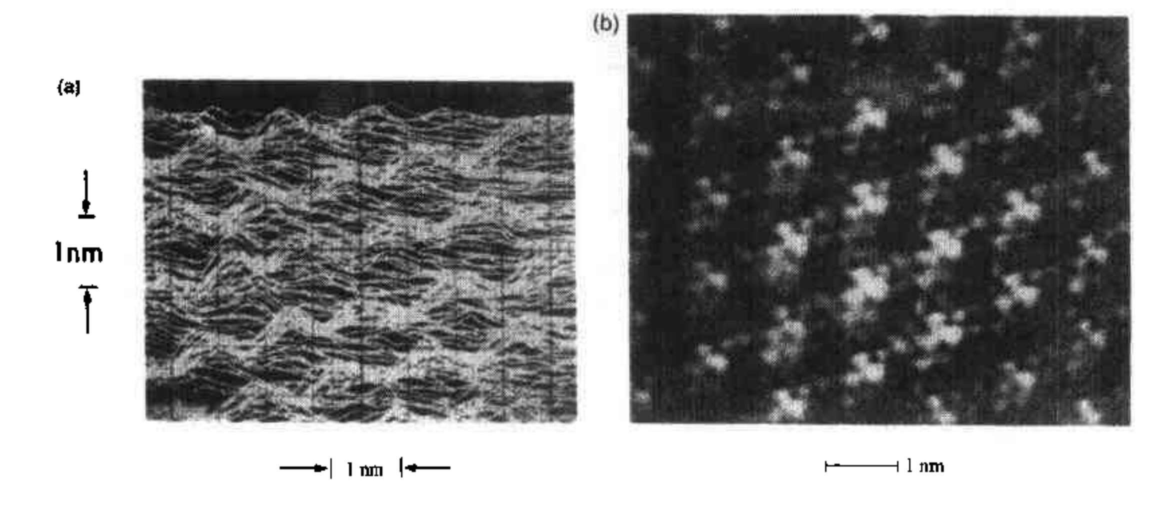


图 11-82 (a)层状结构二元硫属化合物 1T-TaS_2 表面上电荷密度波的原子分辨像。这一早期的过渡金属二元硫属化合物的线扫描像是在 V_t＝50meV 和 I_t＝2nA 的条件下获得的(Coleman 等，1988)；(b)$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$超点阵相对于处于它下面的点阵旋转了 13.9°(Coleman 等，1988)

1) 此处原文为 energy gas，疑为 energy gap。——译者注

图 11-83 是在 4.2K 得到的 $1T\text{-}TaS_2$ 的$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$CDW 结构的高质量的 STM 像，这种 CDW 一直存在至～473K(Slough 等,1990)。同时获得的线扫描图表明，由原子结构引起的起伏比 CDW 的起伏<25%(Wang 等,1990)。虽然所测得的 CDW 的起伏处于～2 Å的范围，电荷密度中实际的 CDW 畸变一般≤0.2Å。不过，正如前节讨论过的那样，与能带边界电子态有关的起伏增强的论点(Tersoff,1986)，也可以应用于 CDW 系统。在上述低温下，共格的 $1T\text{-}TaS_2$CDW 系统呈现出 $2\Delta\approx300$meV 的能隙，如图 11-83 所示。应当指出，零偏压异常在这类谱中已经发现，它导致在 $V_t=0$ 时产生明锐的结构，包含一切的普遍的传导性，势垒的降低，以及 z-起伏的某种增强。

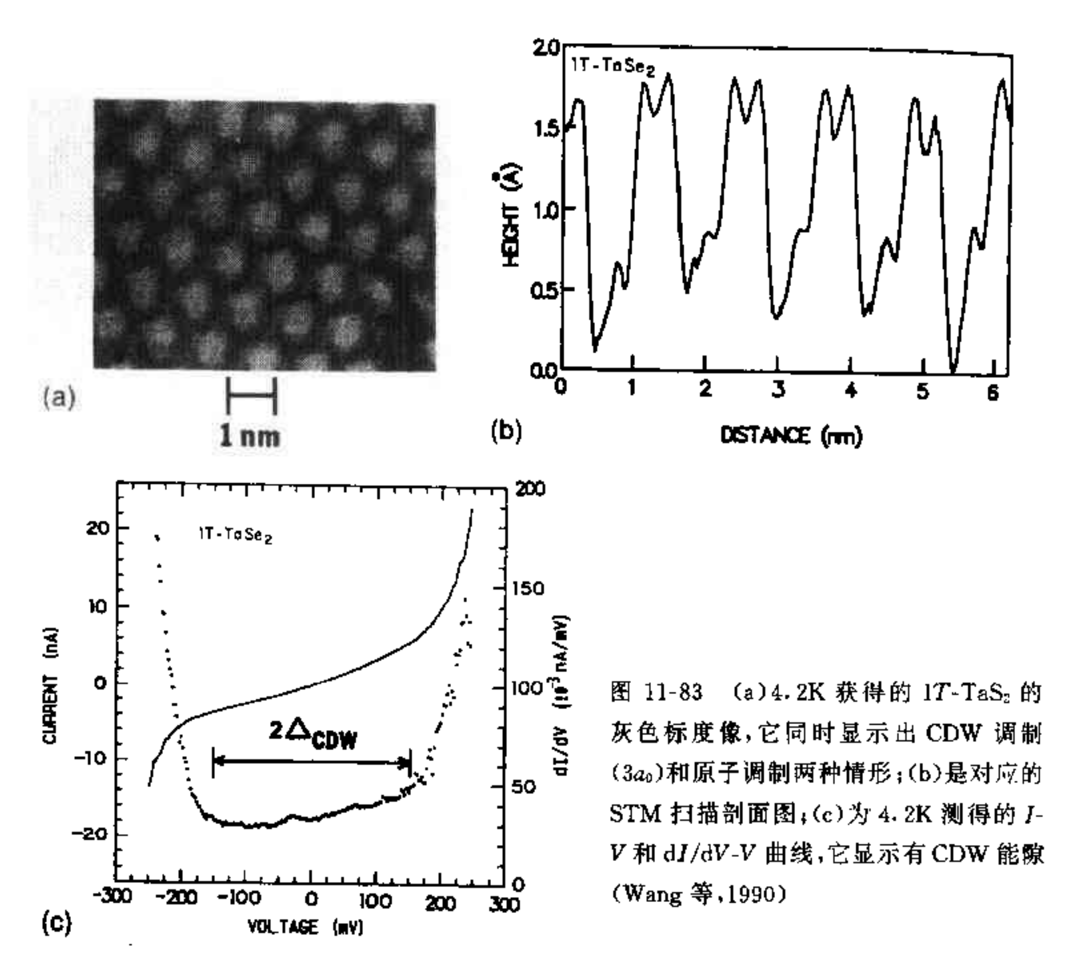


图 11-83 (a)4.2K 获得的 $1T\text{-}TaS_2$ 的灰色标度像，它同时显示出 CDW 调制($3a_0$)和原子调制两种情形；(b)是对应的 STM 扫描剖面图；(c)为 4.2K 测得的 I-V 和 dI/dV-V 曲线，它显示有 CDW 能隙(Wang 等,1990)

· p. 88 ·

关于近共格相尚存在争论。理论上预言(Nakanishi 和 Shiba,1977)，这种相平均来看是非共格的，但在一个畴之内大体是共格的。早期的研究显示，不存在所预言的畴结构的证据(Thomson 等,1988)。随后，畴被观察到了(Wu 和 Lieber,1990a)；但其它研究表明，畴的结构仍然是非共格的(Slough 等,1990)。近来，对傅里叶变换像的细致分析显示，凭视觉对调幅结构进行直观解释存在缺点，并证实在近共格相中，确实存在振幅和位相畴。这一研究的最主要结论指出，畴并不明锐；虽然畴结构具有～72Å的实空间波长，其边界构成了畴的～50%。此外，畴对缺陷极其敏感，因而从一个试样到另一个试样的变化可能是很大的。

关于缺陷和杂质对共格的 CDW 相的扰动，用 STM 对掺 Ti 的 $1T$-$TaSe_2$ ($Ti_xTa_{1-x}Se_2$)进行了研究(Wu 和 Lieber，1990b)。在室温以上，此材料表现为共格的 CDW 结构，所以，测量可以在周围环境下，在新解理的表面上进行。$x=0,0.02,0.04$ 和 0.07 四种试样表面的 STM 像如图 11-84 所示，它们呈现出$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$的超点阵。这些像中存在一些 CDW 振幅缩减的区域，其中每个 CDW 中的缺陷的数目直接随 Ti 的浓度而改变，而每个缺陷显然是由若干 Ti 中心组成的。$x\leqslant0.4$ 时，CDW 的位相在缺陷的任何一边并无变化，这意味着振幅的畸变已足以使围绕缺陷的 CDW 松弛。然而，经常的情况是，像表现为耦合的振幅—位相畸变。此外，在围绕缺陷的附近的区域，CDW 超点阵有时表现为孪生畴，即相对于原子点阵存在着 +13.9°和 -13.9°的旋转。

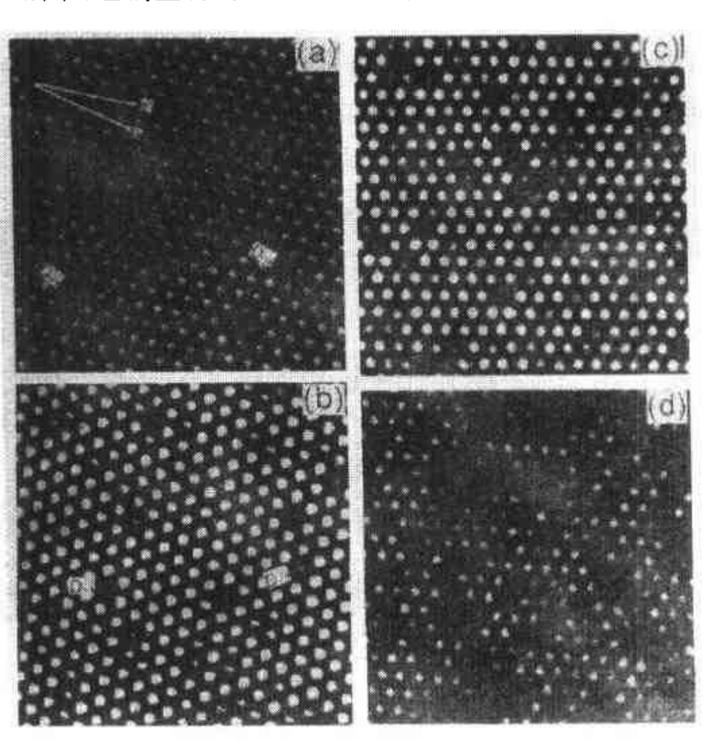


图 11-84　在 $I_t=2nA$，$V_t=10mV$ 记录下的(a)$TaSe_2$；(b)$Ti_{0.02}Ta_{0.98}Se_2$；(c)$Ti_{0.04}Ta_{0.96}Se_2$；(d)$Ti_{0.07}Ta_{0.93}Se_2$ 的 220×220Å² 恒电流像。图中的 **a** 和 **a'** 分别指出了点阵方向和 CDW 的方向(Wu 和 Lieber，1990b)

· p. 89 ·

对于 $1T$-$Fe_{0.05}TaS_2$ 系统，与 $1T$-TaS_2 比较，在零偏压下，观察到无序度增加，但起伏很大的 CDW，它们具有缩小的能隙以及较低的电导率(Coleman 等，1992)。这种水平的掺杂在整个晶体中产生均匀的能谱结果。

准一维的过渡金属三元硫属化合物由链状结构组成，如图 11-85 中 $NbSe_3$ 的像所示，图中成像的曝露面为 bc-平面(Gammie 等，1989a，1991)。链Ⅲ中 Nb 原子实体最突出，这条链相对其余两链以 $b_0/2=1.7$Å 相间交错排列，如图 11-85 中所见。Se-Se 相互作用的强度在决定 CDW 性质上至关重要。由单胞形成的片彼此由 van der Waals 力结合在一起。由于片与片以及链与链之间结合都很弱，这些材料是脆弱的，且难以成像。$NbSe_3$ 有两个非共格的相：一个存在于 144K 以下，另一个存在于 59K 以下。在 4K 下获得的 CDW 像(Slough 等，1989)也显示在图 11-85 中，它给出了最大的超点阵调幅(~2Å)，其周期为 ~$4b_0\times2c_0$。与在 77K 得到的像不同，4K 时 CDW 的极大包含链Ⅰ和链Ⅲ；而 77K 位于低温转变温度(59K)之上，有利于链Ⅰ成像。经过这些转变，费米表面的重要改变发生了，这种改变导致产生不同的结构以及近似 30meV 的 CDW 能隙(Slough 等，1989)。

· p. 90 ·

另一类三元硫属化合物 TaS_3 的正交相(o-TaS_3)，预计会表现出与 NbS_3，或单斜的 TaS_3(m-TaS_3)相类似的结构。然而，它的像与此预期偏离甚远，如图 11-86 所示。此外，在

链与链之间,也未观察到高度上的差别(Gammie 等,1989)。这幅像,正如它所呈现的那样,多少与 $ZrSe_3$ 的结构相对应。180K 时,CDW 开始形成;而在 160K,CDW 超点阵完全形成,如图 11-86 所示。超点阵与链轴之间,形成~86°夹角。实际上,可以看到两类 CDW 的共存,其 CDW 的极大择优地仅仅位于两条链,而不是位于第三条链上。这一事实表明,预计将出现在不同转变温度之下的两种 CDW 彼此是强相互关联的,它们形成单一的 Peierls 转变;这种单一的转变,可以归因于链与链之间的均匀的相互作用,以及与这一结构相伴随的局部的库仑排斥效应(Gammie 等,1989,1991)。

• p. 91 •

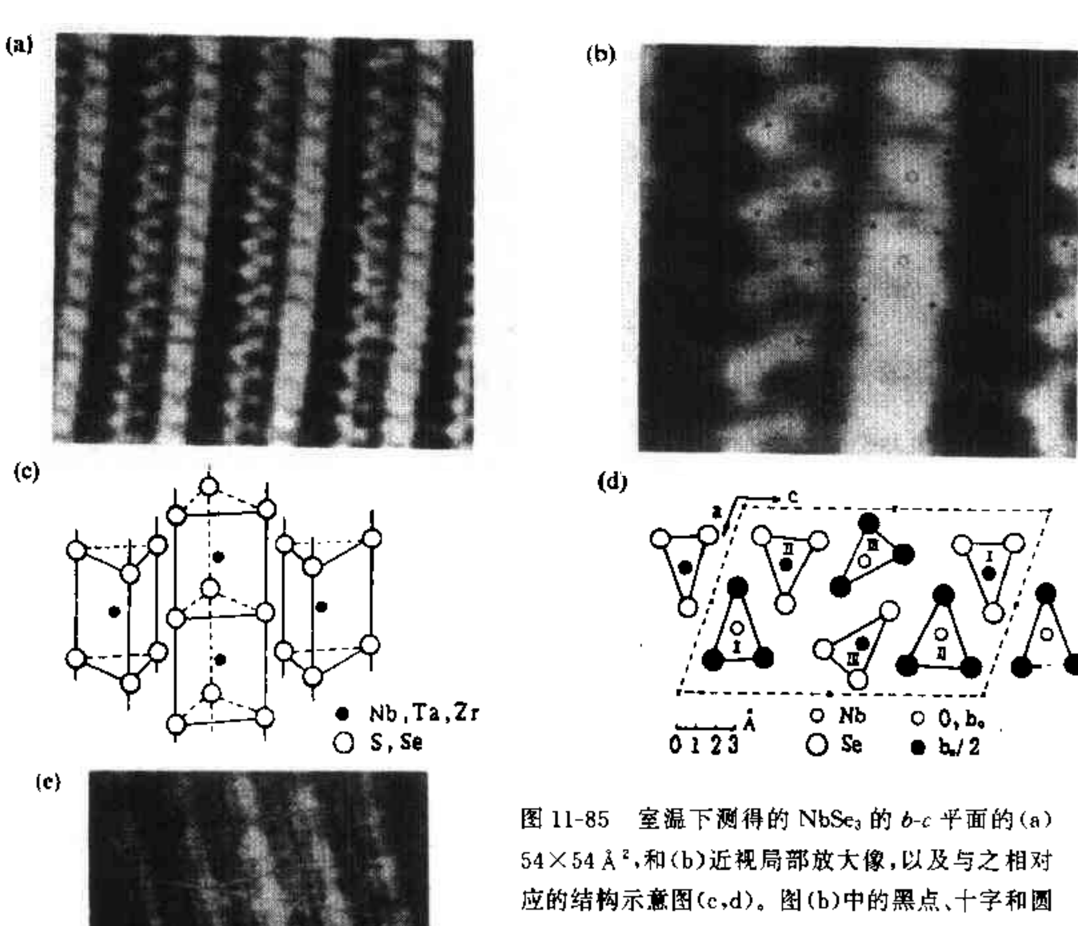


图 11-85 室温下测得的 $NbSe_3$ 的 b-c 平面的(a) 54×54 Å²,和(b)近视局部放大像,以及与之相对应的结构示意图(c,d)。图(b)中的黑点、十字和圆圈分别与链Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ对应。从图中可以清楚地看出与模型相对应的链的交错排列(Gammie 等,1989)。(e)在 4.2K 获得的 $NbSe_3$ 的 CDW 的 STM 像,显示 CDW 超点阵具有尺寸为~$4b_0\times2c_0$ 的单胞(Slough 等,1989)

准一维的氧化钼青铜($A_xMo_zO_y$)是已知的沿 b-轴显示 CDW 状态的系统。除了报导过的蓝青铜 $Rb_{0.3}MoO_3$(Rudd 等,1991)和 $K_{0.3}MoO_3$(Mercer 等,1991)的室温结构外,在 80K 研究了 $K_{0.3}MoO_3$ 表面的 CDW 输运(Nomura 和 Ichimura,1990),方法是对一固定的针尖位置和一平行的电场,使其电位高于反钉扎的阈值,进行隧穿测量。用快速傅里叶变换分析隧穿噪声谱显示,和试样电流有关的特征与由 CDW 的电荷密度调制输运的电流

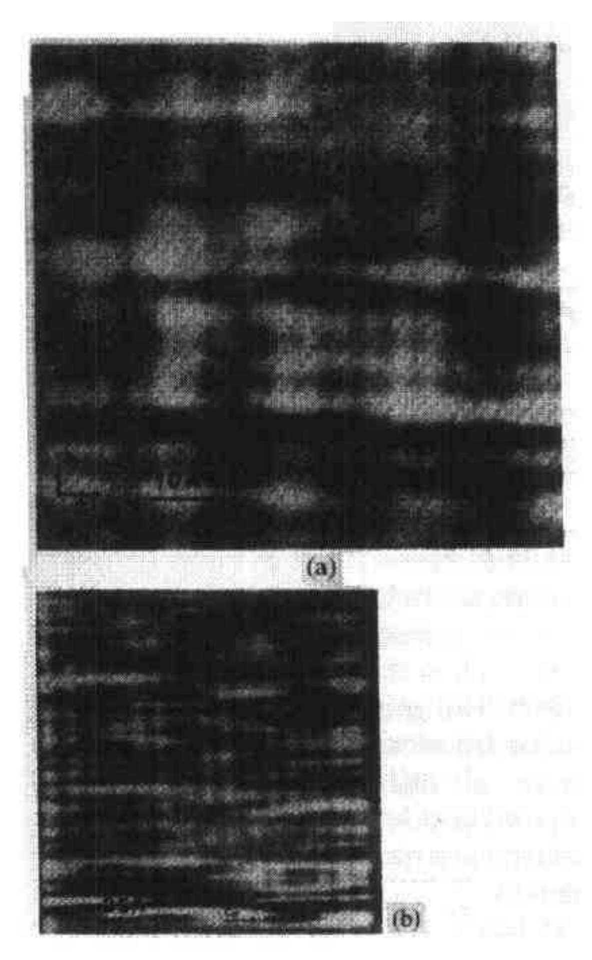


图 11-86 (a)室温下获得的三元硫属化合物 o-TaS_3 的 65×65 Å^{2}STM 像。像中链轴沿水平方向，而扫描方向沿 c 轴。观察到的原子间距为 3.3 Å和 2.5 Å (Gammie 等，1989b)；(b)160K 获得的 o-TaS_3 的 CDW 超点阵的 215×215 Å^2 像，水平方向波长 $4c_0$ 垂直调幅为 $b_0/2$ (Gammie 等，1989b)

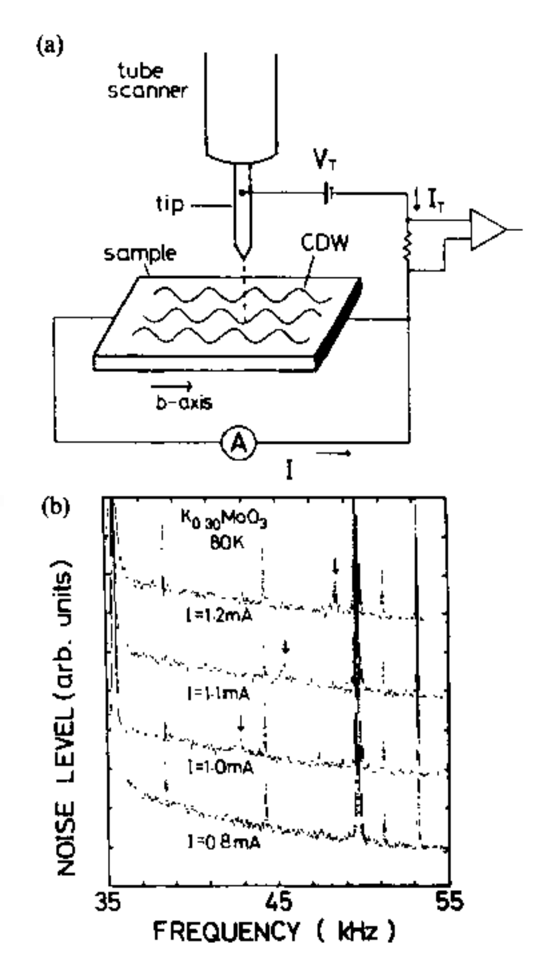


图 11-87 (a)观察 $K_{0.3}MoO_3$ 中滑动电荷密度波的装置。(b)在具有固定隧穿针尖的偏压电流条件下测得的隧道电流谱。阈值以上出现新的峰，如箭头所示(Nomura 和 Ichimura，1990)

有关，如图 11-87 所示。CDW 电流为 1mA 时，滑动速度估计为 5.7×10^{-3}cm/s，这比体值大了约 10 倍。此外，图 11-88 显示了 77K 时对 $K_{0.3}MoO_3$ 的 CDW 能隙的测量；测得 2Δ 约为～80meV。

• p. 92 •

11.2.10 超导体

最先由 Giaver 进行的金属-绝缘体-超导体和超导体-绝缘体-超导体之间隧穿过程的先驱性研究(Giaver，1960)，多年来已成为测量超导能隙区域激发的基础。近年来，已经证实，通过试样解理和原位重组，可以获得超导体-绝缘体-超导体结(Moreland 等，1987)，点接触构型也已得到应用(Hawley 等，1986；Wilkins 等，1990；Jiang 等，1991)。这两类测量，为力学稳定的结提供了有价值的信息，但它们缺少 STM 那样横向空间分辨的能力。用

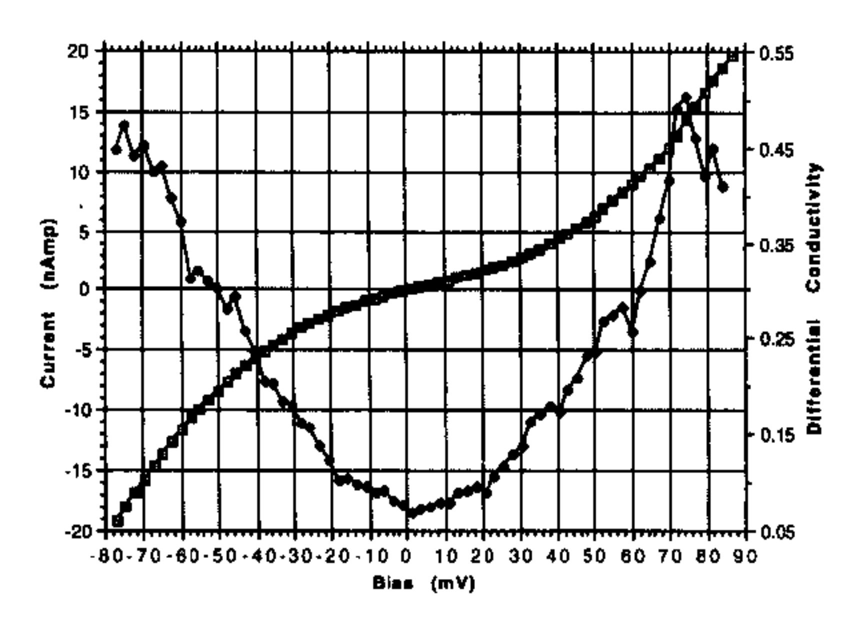


图 11-88 在 77K 获得的 $K_{0.3}MoO_3$ 的 I-V 曲线显示了 CDW 的能隙(Mercer 等,1991)

STM 可直接测量超导能隙,并具有获得空间分辨的本领。这种方法对于研究新的高 T_c 超导陶瓷材料尤其重要,对这类陶瓷的研究也已引起了全世界的广泛的兴趣(Bednorz 和 Müller,1986)。STM 的发明十分偶然地与高 T_c 超导体的发现与发展相重合,而高 T_c 超导陶瓷的几何结构的和电子结构的知识的会合,对于至今尚属未知的超导机制的了解,被认为是一个很重要的方面。对超导试样的测量,需要有能在可变动的低温条件下,并有外加磁场,即一般为气氦/液氦的环境下工作的仪器。这类仪器之一,已在 11.2.3 节讨论过(Fein 等,1987)。对于通常的超导体,STM 在表面上测得的 Δ,一般可直接与体值进行比较;面陶瓷试样常常表现偏离体值;这是由于表面和块体在化学配比上的差异。STM 对表面形貌像和谱像的空间分辨,也提供了一种独特的本领,使得第Ⅱ类超导体的磁通涡旋的结构和运动得以成像。

• p. 93 •

对通常的超导合金的首次 STM 研究(Elrod 等,1984),是在真空中对具有 $T_c \approx 16K$ 的 Nb_3Sn 薄膜进行的。通过在低温下直接测量势垒高度 ϕ(~3.3eV),超导体-绝缘体-正常金属之间的隧穿过程得到了证实。在 $T \sim 10K$ 时获得的 I-V 谱,测得超导能隙 Δ 为 3.7meV,与体值相符。在另一研究中(Ramos 等,未发表),对 Pb 的 I-V 测量发现 4.9K 时能隙 $\Delta = 1.25meV$,得到的谱形与 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理论符合得很好。

高 T_c 超导体的发现,激励着人们去努力获得对这些层状氧化物材料的化学和物理方面的广泛的了解。从实验上解决这些材料的超导机制问题,需要建立起结构、化学比和制备,与转变温度和能隙之间的关系。改变表面的化学比以及其它材料问题,都可能导致表面层绝缘,即使此时块体仍然是超导的。此外,此类材料的相干长度极小,只有单胞尺度的量级。因而,特别重要的是,由于这些材料的制备很困难,局部的超导性质,必须与同一位置的结构像相联系。不过,即使存在上述种种问题,通过探测局部的几何结构和电子结构,STM 测量已为这些新材料提供了有价值的新的视点(Kirtley 等,1988a)。

• p. 94 •

为了估计用不同的方法制备的试样的表面形貌和均匀性，在室温下进行了几种结构的研究。例如，图 11-89 所示的是在真空中获得的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 的原子尺度像(Kirk 等，1988)，它显示的台阶高度是～15 Å 的倍数，这表明，解理出现在整个单胞或半个单胞的位置。用正偏压成像时给出的像最好，这一事实表明，未占据态像与金属表面的 Bi(6p)轨道对应。因为只有顶面可以接近 STM，由此断定 Bi 平面即解理面。把沿 *a-b* 对角线排列形成方格的亮点看作 Bi 原子，沿 *a* 轴大约每隔 5 Å 可观察到起伏，每隔大约 26 Å 可看到辉纹。仔细分析这个超结构原子列的对角线上的起伏的振幅得出结论，垂直的 *s*-波的横向畸变，产生沿 *a*-轴的～0.5 Å 的纵向位移，和离开原平面的翘曲位移，其像由于电子结构效应可能很复杂。虽然如此，由于 Bi-O 面的点阵应变，超结构出现了，应变导致每一个第九或第十列 Bi 原子丢失。对这一结构继续进行分析发现，在相反极性下观察到的起伏是同位相的(Shih 等，1991)。这一结果被解释为与 Bi-O 层成像的看法相符，虽然表面的非金属性提出了其它的可能性，即某些效应来自位于它下面的 CuO 层。

对高品位的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ 单晶的研究(Liu 等，1991)，给出了与上述结果相一致的能谱特征(图 11-90)；在小面化区域的像中，$\Delta\approx30$meV，零偏压超导态的电导率与正常态电导率之比为～1∶12。在未小面化的区域沿 *c*-方向的隧穿中，观察到线性的电导特征。虽然分析表明，电导谱与 BCS 理论预期的类似[$2\Delta/(k_BT_c)\approx8.2$]，与其它研究的结果一样，此处也清楚地看到了谱的宽化。此外，在～3Δ 处观察到第二个峰，并被解释为来自准粒子态密度中的结构。

第Ⅰ类超导材料中超导涡旋核的本质，在 STM 这种具有在低温下成像、并有高的能谱分辨性能的仪器可供利用之前，主要限于理论研究。然而，近来已经报道了对未钉扎的磁通涡旋运动(Dittrich 和 Heiden，1988)以及 Abrikosov 磁通点阵像(Hess 等，1989；Hess 等，1990；Renner 等，1991)的观察。

在第Ⅰ类超导体表面上超导磁通涡旋的运动，是在一面定的 Nb 尖与 Nb 单晶表面之间，在磁场中检测准粒子的隧穿过程时，被观



图 11-89　$V_t=-0.15$V，$I_t=0.2$nA，室温下获得的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ 的 150×200 Å² 像。在所提出的模型中，由亮点构成的方形点阵与 Bi 原子的位置相对应。注意超结构平行于 *b* 轴展开(Kirk 等，1988)

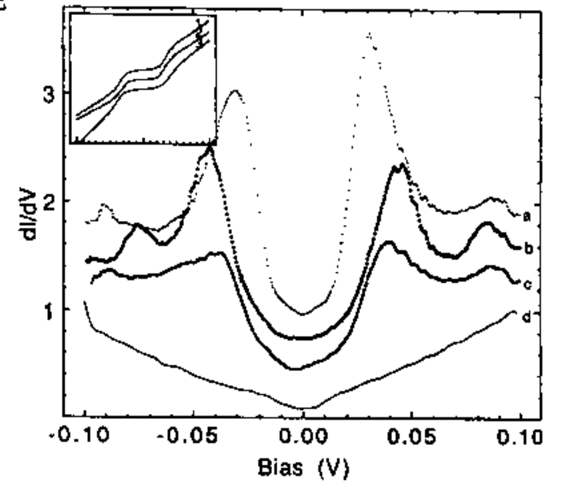


图 11-90　(a—c)$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ 的小面中央的归一化的 *dI/dV-V* 谱，它显示了超导能隙以及 ±90meV 的峰；(d) 在 *c*-方向的隧穿图(Liu 等，1991)

测到的(Dittrich 和 Heiden,1988)。由于有外加磁场,Nb 试样处于一种混合状态,电流通过试样时,激发涡流。随时间无规地调节间隙的电位差(涡旋运动的"噪声"),在示波器上进行观察,表明通过针尖下面的超导涡旋具有正常核。为了支持隧道间隙的涨落起源于涡旋运动这一结论,研究了"噪声"与外加磁场和试样电流之间的关系。值得特别指出的是,在临界场 H_{c2} 之上,不存在噪声涨落,类似地,在临界试样电流以下,由于涡旋钉扎,也没有观察到涨落。

关于磁通涡旋的准粒子能量谱对空间的依赖性,在原子间距 $a_0=3.5$ Å,$T_c=7.2$K,临界磁场强度上限 $H_{c2}=5$T,相干长度 $\xi=77$ Å 的层状材料 2H-$NbSe_2$ 中,第一次观察到了(Hess 等,1989)。电荷密度波的变化(周期～$3a_0$)在 33K 得到证实。所观测到的超导能隙为 1.1meV,与其它测量的结果符合得很好。

• p. 95 •

用 mV 级偏压在低温下可以使 Abrikosov 磁通点阵成像,这是因为态的电子密度受到因外加磁场而存在的涡旋的调制。在 mV 级偏压下,超导区域呈现低的电导率(I/V),正常核有较高的态密度。低温还可遏制费米能级模糊化,使它很容易具有能隙宽度的量级。图 11-91 显示了在～1T 磁场中得到的磁通点阵,涡旋间距为～479 Å。测量越过磁通点阵的空间分辨谱发现,正如预期的那样,在涡旋中心,DOS 增强,而不是平坦的、无特征的正常金属谱(图 11-91)。远离中心、但仍然处于核内,DOS 变平,边界区域呈现出清晰的

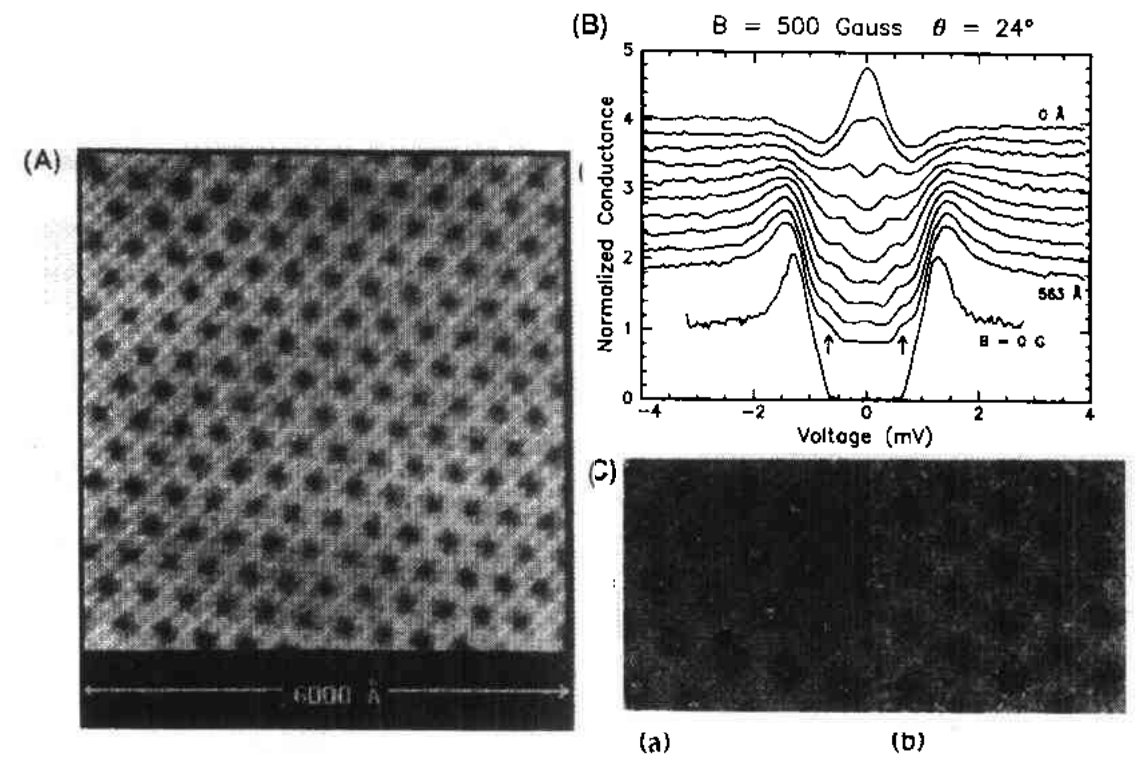


图 11-91 (A)1.8K,～1T 磁场中 $NbSe_2$ 上 Abrikosov 磁通点阵的 dI/dV 像(Hess 等,1989)。(B)通过涡旋核的过程中,不同位置的 dI/dV-V 曲线;中心处(0 Å)存在零偏压增强;下面的曲线对应于 $B=0$ 的情况(Hess 等,1990)。(C)1.3K,0.3T 时涡旋点阵的 4000×4000 Å^2 STS 像:(a)纯 $NbSe_2$;(b)$Nb_{0.8}Ta_{0.2}Se_2$,此处核中心的零偏压电导被遏制(Renner 等,1991)

超导能隙。对这些观测结果的后续分析断定，中心处的DOS的零偏压增强，起源于最低的准粒子键合态(Gygi 和 Schluter，1990)。理论欲与所观测到的谱形严格一致，需要一种宽化的机制，例如考虑缺陷或温度有限的影响等。磁通点阵的更多的细节，包括远离核时超流速度导致的能带间隙变小，晶体能带结构与CDW能隙之间的相互作用，以及涡旋-涡旋之间相互作用导致的涡旋像的畸变等等，在随后的工作中，均进行了探讨(Hess 等，1990)。此外，还研究了 $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ 系统的行为与 x 的关系，以弄清在涡旋核心区域的杂质(Ta)和无序，在零偏压电导现象中的作用(Renner 等，1991)。正如在图 11-91 中所看到的那样，在零偏压电导中，中心处的峰，像预期的那样，在 $x=0$ 时被观察到了，而在 $x=0.20$ 时，这一增强被消除。在非弹性散射对DOS的影响中，引入对偶破裂模型(pair-breaking model)，可以解释这一现象。

• p. 96 •

11.2.11 分子膜、吸附质及表面化学

运用STM在结构和能谱分析上的综合能力使表面上的原子和分子的结构成像提供了一种探测单层以及多层膜的化学与成键的方法。固体表面上的吸附与化学反应性是一种局域现象，它要求了解局部的结构，而STM恰好能提供这方面的信息。除了能够在超高真空环境下进行传统的和非传统的表面化学研究外，STM还能使分子晶体、聚合物膜、以及生物分子在空气中或液体中成像这种增添的本领，开辟了一个广阔的潜在的领域，包括实现表面的纳米尺度操纵。

11.2.11.1 分子成像

• p. 97 •

第一次演示STM能够在空气中获得有机分子的高分辨像，是关于导电分子晶体四噻唑富利酸-四氰奎宁双甲烷(TTF-TCNQ)的报道(Sleator 和 Tycko，1988)。其像揭示，直径约～3Å的类球结构组成隆起的列被两列较小的类球结构包围，如图 11-92 所示。计算指示，这种三重结构是单个的TCNQ分子，中心的较小的球位于N原子上方，中心球是中心环的电子密度的像。在上述演示之后，立即开展了对液晶的STM工作，研究了淀积在石墨单晶上的液晶的单个分子的一维和二维有序化(Foster 和 Frommer，1988)，以及对这些物质中单个功能团的辨认(McMaster 等，1990)。

虽然依赖于偏压的成像提供了局部电子的几何与能谱信息，对 Langmuir-Blodgett (L-B)膜和有机膜成像的研究表明，尽管针尖可能穿透吸附质而不损坏它，但是可能存在着与针尖和试样之间的力学的、化学的和静电相互作用相关联的畸变(Fuchs 等，1990)。此外，为了防止带电并获得衬度，必须考虑穿过绝缘膜的电子输运的后果。一种可能性是，为了以恒流模式测量表面的形貌，绝缘膜的隧穿势垒比相邻的隧道间隙中的真空势垒低。另一种可能性是，局部的电子态可以到达表面参与隧穿，这些局部电子态传导电子到基底要比隧道电子到达速度还快(Coombs 等，1988)。这就要求电子在基底中有很高的可动性，而这一点，通过重叠分子轨道、体中跳跃式传导、向绝缘体导带注入电子的 Schottky 辐射，或绝缘膜中的场诱导的离化等而产生的隧穿，有可能发生(Dietz 和 Herrmann，1990)。

在首次报道了对淀积在聚合物上的 Langmuir-Blodgett 膜的成像(Albrecht 等，1988)

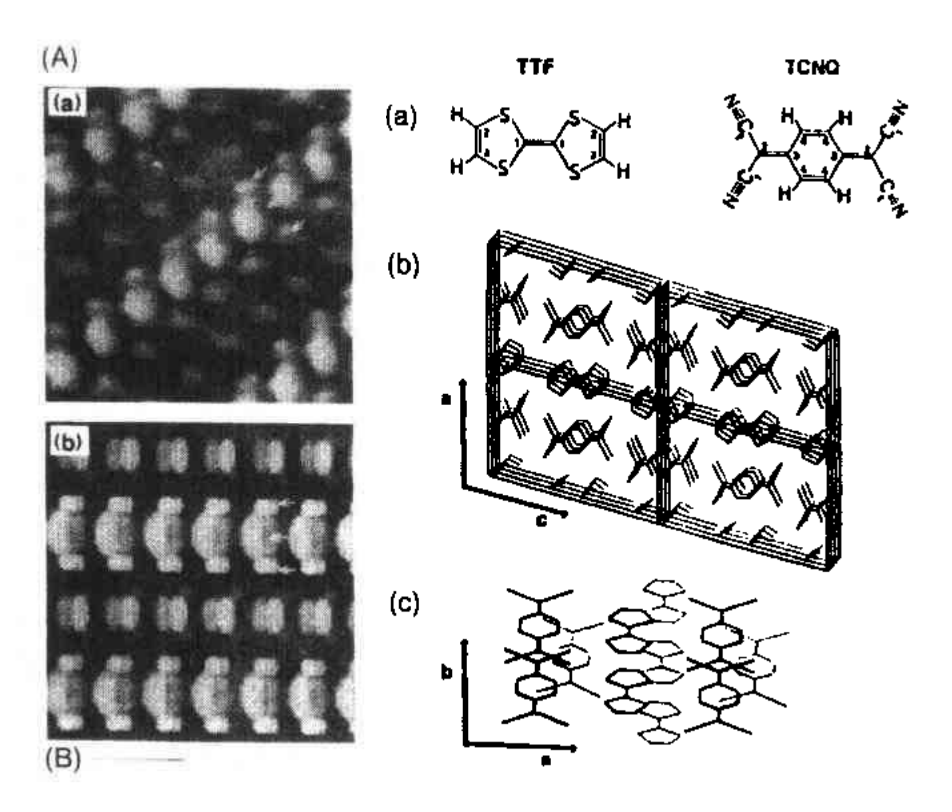


图 11-92 (A)TTF-TCNQ 在空气中的 25×25 Å^{2}STM 像(a)及其模拟像(b)。
(B)在像中观察到的 TTF-TCNQ 分子的结构(Sleator 和 Tycko,1988)

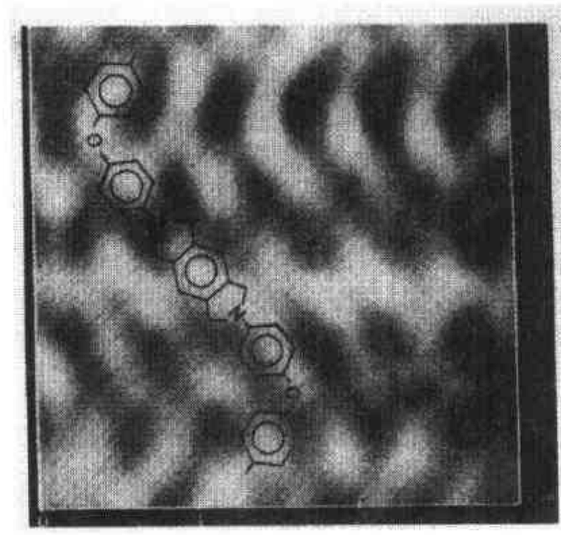


图 11-93 用 Langmuir-Blodgett 方法淀积在石墨上的聚酰亚胺薄膜的 STM 像(Fujiwara 等,1991)

之后,用 STM 研究了技术上很重要的聚酰亚胺(polyimide),即用 Langmuir-Blodgett 技术淀积在 HOPG 上(Sotobayashi,1990;Fujiwara 等,1991),或用蒸汽淀积和热致酰(亚胺)化而淀积在金膜上(Grunze 等,1988)的聚[N,N'-复苯氧苯基苯均亚胺]。图 11-93 所示的像表明,躺在衬底上的是一种组装结构。特别是,单个的聚酰亚胺链表现为之字结构,在与乙醚键合的 O 原子处弯曲 110—120°,而 O 原子至 O 原子的距离为 15—20Å。链表现为沿着平行于 Langmuir-Blodgett 膜的淀积方向排列。链与链之间的距离为~5Å,这表明整个分子产生了倾斜,以避免位阻效应。

11.2.11.2 吸附和表面化学

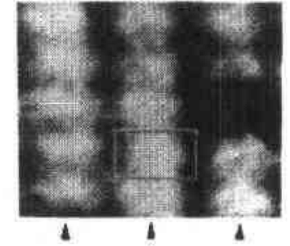
• p. 98 •

从表面科学的观点看,在表面上化学键的形成和化学反应的发生,都是在一个或几个特定的原子位置上发生的局域现象。用表面平均技术进行表面的电子结构和化学研究,可以提供许多信息。然而,既然吸附物质一般

与特定的原子位置相联系，而分子的解离和催化反应常常择优地发生在特定的表面上和台阶或缺陷处，像STM/STS这样原子尺度的谱探针，显然是最为适用的。清洁表面与被吸附质覆盖的表面的STM像之间的差别，可以澄清由吸附质诱发的价电子的局部态密度的变化而导致的局部的化学相互作用，这直接涉及键合的相互作用。与其它表面技术的结果相结合，STM和STS可能对特定位置的电子相互作用做出估计，这种相互作用，与固体表面上的成键和化学反应性，以及反应的空间分布相关联。我们已经讨论过金属表面重构中吸附质的作用。此处我们集中讨论吸附质本身的成像，并由此得出金属半导体表面上几何的、电子结构的和化学方面的信息。

半导体表面

半导体的共价键的本质，唯一地决定着吸附与表面的反应性。例如，它们所具有的半充满的、延伸至真空的悬键，一般都是非常活跃的反应位置。新结构的形成和悬键的钝化涉及到键的断裂；这个过程，在室温下受到动力学限制，但是，在更高温度下的直接反应，或在室温淀积后退火，都会促进这一过程。我们考虑一些重要实例，即利用STM获得了Si的表面化学的信息：(1)分子的离解与键合(Hamers等，1987；Wolkow和Avouris，1988)；(2)次表面硼的同化以及由此产生的Si-B系的化学(Lyo等，1989)；(3)Si吸附原子被H或Cl刻蚀(Villarrubia和Boland，1989；Boland，1990，1991a)；(4)室温下(Avouris和Lyo，1992)和升高温度时(Feltz等，1992)的氧化反应；(5)CaF_2绝缘膜的外延生长(Avouris和Wolkow，1989b)。此外，还将讨论由能带弯曲效应导致的吸附质与GaAs表面相互作用的长程效应(Stroscio等，1987)。



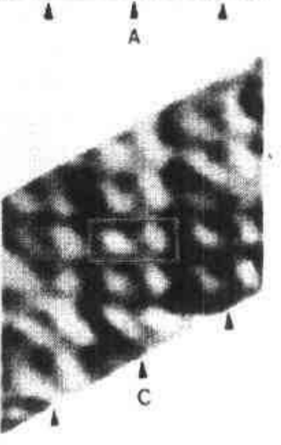


图 11-94 清洁的(上部)和掺NH_3的(下部)Si(100)-2×1表面在V_t=2eV时占据态的STM像。它显示，由于成键的π能级被移除，原子之间的表面态密度降低(Hamers等，1987)

为了获得半导体表面上的反应与原子位置的依存关系，首先应用STM集中研究了氨(NH_3)在Si(100)-(2×1)表面(Hamers等，1987)和Si(111)-(7×7)表面(Wolkow和Avouris，1988)上的吸附。

• p. 99 •

图11-94显示了清洁的Si(100)-2×1表面的占据态像(同时参看图11-22)。表面掺氨后，发现2×1对称保持不变，但二聚物之间的电子密度降低，而二聚物两端的隧穿增强(c)。在曝氨前后测得的谱显示，曝氨后，成键与反键π态均被移除，在E_F之上~1eV处形成吸附质诱发的"肩"，它被归结为Si-H反键态。参考其它相关的研究得知，NH_3离解，在饱和覆盖度下形成单氢化物H相。根据离子散射研究断定，N原子占据着次表面的位置，因此N不大可能出现在像中，事实上成键态≥4eV，它已超出了STS的量程。

• p. 100 •

前面已经指出，在7×7单胞内表面原子的不同的局部构型，产生特定位置的电子结构。可以预料，在不同类型的Si原子之间，存在着电荷的转移，并有表面应变。在展望Si(111)-7×7

表面上的 NH_3-Si 反应时，也可以预料，局部的化学活性会有明显的差别。先前，表面振动结构的电子能量损失研究(Tanaka 等，1987)显示，在室温下，NH_3 发生离解吸附，在表面留下物质 H-Si+NH_2-Si，与此相对应的变化，也由光电子谱观测到了。图 11-95 显示了清洁的 Si(111)-(7×7)表面的未占据态像($V_t=-0.8$eV)。从图中可以清楚地看到单胞中的 12 个吸附原子，而剩余原子、角隅原子和中央原子等位置的谱也在图中给出。在 Si(111)表面与 NH_3 部分地产生反应后，表面吸附原子的像明显地与清洁表面的不同，$V_t=-0.8$eV时，某些吸附原子似乎已被移除。然而，在更高的偏压下($V_t=-3$eV)，这些吸附原子又被观察到了，所以在 $V_t=-0.8$eV 时吸附原子的消失，并不是它们的实体被移除，而是起因于在这些位置吸附质诱发的态密度的变化。局部的隧道谱支持这一论断。在上述情况下，剩余原子态以及与剩余吸附原子和角隅吸附原子有关的表面态均被移除。看起来，剩余原子比任何一类吸附原子更易反应，其部分的原因是吸附原子的悬键态比剩余原子的态更加非局域化。考虑到反应原子的相对数目，中心吸附原子比角隅吸附原子更易反应。从谱可以得出，在反应中，两类吸附原子变得相似，它们的占据态的强度都有增长。反应诱发电荷从剩余原子向吸附原子转移的观点，被提出以说明上述过程，因此在～1.5eV处形成了新态(B)。在所建议的图象中，剩余原子的悬键态，或与 H、或与 NH_2 键合，这些产物，同样可能被其它悬键清除，或者 Si-Si 键也可能破裂。因为每个剩余原子以两个中心原子和一个角隅原子为邻，因而认为，这是中心吸附原子与角隅吸附原子相比，具有更强的反应性的几何根源。

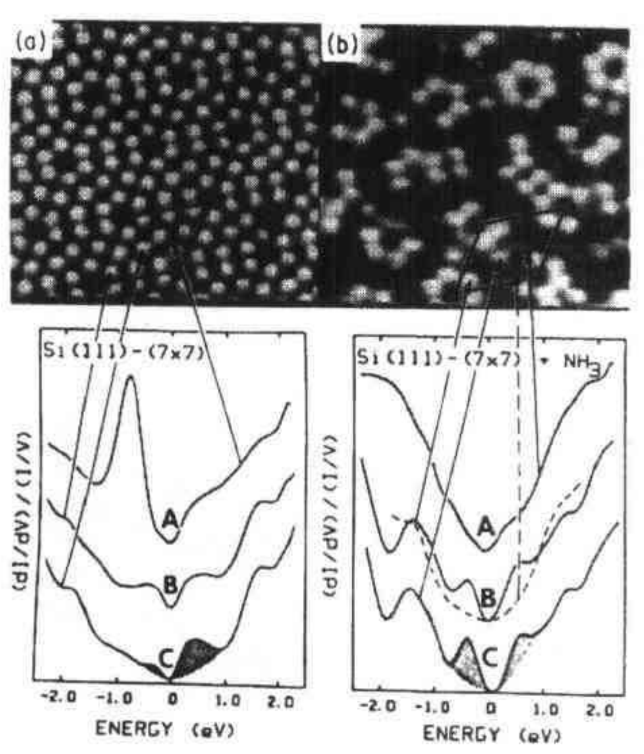


图 11-95 上部：清洁的(a)和部分与 NH_3 反应的(b)表面的未占据态像($V_t=-0.8$eV)。下部：左图为清洁表面的剩余原子(A)、角隅原子(B)和中心原子(C)的位置之上的隧道谱；阴影区域描绘出与体 Si 的谱之间的差别。右图为曝氨表面上经过反应的剩余原子位置(A)，经过反应的角隅原子位置(B，虚线)，未经反应的角隅原子位置(B，实线)，和未经反应的中心原子位置(C)的隧道谱(Avouris 和 Wolkow，1989a)

曝露在硼的气氛下，并随后进行退火的 Si(111)-7×7 表面的几何结构、化学和电学性质，是表面电学性能的化学改性中特别有意义的一种情形。B 是一种普通的半导体掺杂剂，已有一组工作开始研究所谓"δ-掺杂"界面(Bedrossian 等，1989；Headrick 等，1989；Lyo 和 Avouris，1989；Lyo 等，1989；Thibaudau 等，1989；Avouris 等，1990)；这是因为，从结构上看，B 存在于次表面的一个单层之中。我们注意到，这个层的静电效应，伸展到很远的距离。

第Ⅲ族的原子，例如 Al，与 Si(111)表面的 T_4 悬键位置形成共价键，使所有的共价电子配对，从而产

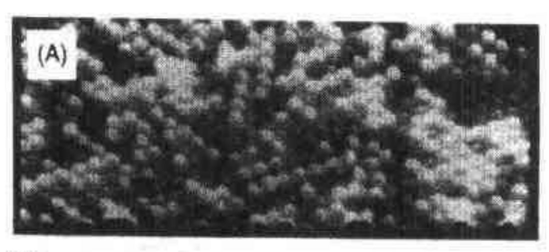
生了$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$结构。B的行为有些不同，这是因为B的键比其它Ⅲ族原子的键短，产生应力，导致顶上的T_4位置是不稳定的。已经发现，B位于T_4位置下面的置换位(Headrick等，1989)，这种成键构型要求大量的电荷转移，从而改变了表面的电子结构。一种制备置换式掺B表面的方法是将清洁的Si(111)-7×7表面曝露于十硼烷($B_{10}H_{14}$)中，并在1000℃退火以去除H。

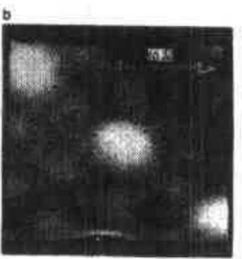
· p. 101 ·

在B同化进入次表面之前，有可能在表面之顶观察到它。将Si(111)-7×7表面曝露于0.4×10^{-6}Torrs(1Torr＝133.322Pa)的十硼烷中并退火，所得到的部分含B的表面，产生了如图11-96(A)所示的在$V_t=-2$V时获得的像。像中的结构为$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$，但有相当数量的暗区出现。这些暗区被认定为B-T_4，它们的位置较低，并具有更加收缩的波函数，而亮原子则对应着Si-T_4吸附原子。因为新结构的产生必须使键破裂，所以这种结构的形成，受到动力学的限制；但是在1×10^{-6} Torrs的十硼烷中曝露后，再在1000℃使试样退火，可获得高质量的$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$结构，如图11-96(B)所示，用STS测得能带间隙为2eV。STM/STS数据均支持置换式B的模型。这种表面，在化学上与清洁表面很不相同，即极不易反应，因为这种表面上的悬挂键已被消除(Avouris等，1990)。

· p. 102 ·

图11-96(B)的像表明，($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-B表面含有原子尺度的和扩展的两类缺陷。这些缺陷也许是这种表面最令人感兴趣的情形，即它的隧道二极管的I-V特性。特别要指出的是，在($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-B表面上的缺陷表现出负的差分电阻(NDR)(Lyo和Avouris，1989)，与Esaki二极管和量子阱结构的I-V曲线类似；在图11-96(C)中画出了表面上不同地点的I-V谱。其中(a)显示了置换式掺B结构具有～2eV的能带间隙；(b)－(d)是在





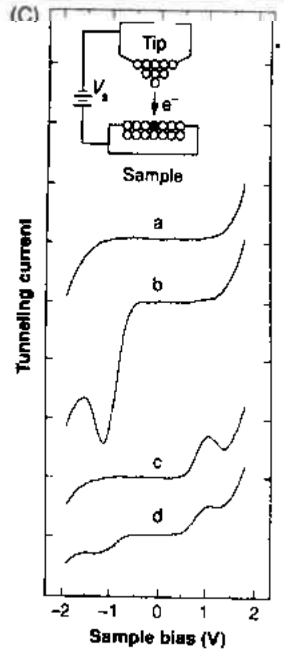


图11-96 (A)曝露于0.4×10^{-6}Torr十硼烷中并在800℃退火后形成的Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$-B表面在$V_t=-2$V时的未占据态像。(B)(a)曝露于1×10^{-6}torr十硼烷并在1000℃退火的Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$-B表面在$V_t=-2$V时的未占据态STM像；(b)为一个局域化缺陷的高倍像，它显示出独特的谱的特征。(C)(a)Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$-B表面理想平台的I-V谱；(b)和(c)为靠近缺陷位置的谱，它呈现出负的差分电阻(Lyo和Avouris，1989；Avouris等，1990)

缺陷位置的顶上测得的，出现了 NDR，即此处 $dI/dV<0$。对上述效应的观察，似乎取决于局域化的电子态的存在(即态在空间的扩展≤10Å)；造成这种效应的缺陷，可能是由于次表面 B 原子之上的 Si 原子不存在而产生的空位。通过模拟证实，在针尖上存在着局域态，可能解释为什么谱呈现出 NDR；而局域态的存在，可能是由于针尖以及试样捕获了一个 Si 原子。这类局域化的化学和电子结构的研究，可能是制备和操纵实际的纳米尺度器件的前兆。

已知氢在 Si(111)-7×7 表面形成一元、二元和三元氢化物，其室温饱和的氢的覆盖度，比钝化的(7×7)表面上的悬键所需的覆盖度大。Si-H_x 物质的存在，与原子 H 刻蚀表面的可能性相符。这种表面的 STM 研究(Boland，1991a)发现，室温饱和覆盖度下其顶吸附层有显著的重排。位于顶层之下的剩余原子未被触动，在其上面留下了孤立的吸附原子和吸附原子簇，如在图 11-97 中的这个表面的空态形貌图中所看到的那样。对孤立原子和剩余原子层，观察到了大约 2eV 的带隙，表明悬键是饱和的。对孤立原子的寄存关系的测定表明，Si 吸附原子位于剩余原子层的顶位，这一结果与三元氢化物未应变相符。假定吸附原子的应变能为 $E_{一元氢化物}>E_{二元氢化物}>E_{三元氢化物}$，则反应动力学有利于三元氢化物的生成，以致吸附原子必须从 T_4 成键构型转移至顶位。退火将通过消除堆垛层错上的二聚物键，进一步降低剩余原于层的应变，同时也使角隅空洞缩小，导致 1×1 结构的形成。

• p. 103 •

已经获得了决定初始阶段反应性的、清洁表面上的局部化学相互作用的强有力的证据。在这个层次上了解了表面化学，可以洞察反应过程的后续状态。在微电子技术中，Si 的氧化是一个重要的过程。对室温下开始为清洁的 Si(111)-7×7 表面的氧化已经提出，氧化的初始阶段，涉及到分子的先驱态——一种 O_2^- 物质(Höfer 等，1989)。根据 STM/STS 研究(Avouris 等，1991；Avouris 和 Lyo，1992)提出了一个模型，其中考虑了先驱物质的离解和原子氧与表面的反应。图 11-98 显示了室温下在 0.2×10^{-6}Torrs 曝 O_2 后的 Si(111)-7

图 11-97 (A)(a)Si(100)-2×1：H 一元氢化物表面在 690K 退火 10s 后的 125×130 Å^{2}STM 像；(b)上述表面在 $V_t=-1.7$V 的 46×62Å^2 占据态像；(c)上述表面在 $V_t=2.0$V 时的 46×62 Å^{2}STM 未占据态像(Boland，1991b)(B)室温下被原子氢饱和的 Si(111)-7×7 表面在 $V_t=-2$V 时的 230×230Å^{2}STM 未占据态像。(C)在 H 饱和的 Si(111)-7×7 表面上的剩余原子层和一个孤立原子的 STS 谱(Boland，1991a)

×7 表面的一个区域，在 $V_t=-2V$ 时获得的未占据态像。像中的某些位置，与未反应的 Si 位置比较，似乎较亮，而另一些位置则较暗。以前在大得多的曝 O_2 后进行的 STM 研究(Pelz 和 Koch,1990)发现，此时表面业已粗化，所以不可能获得图 11-98 中的细节。有变化的位置(较亮或较暗)，似乎更经常出现在单胞的层错半区，面且这些特征，在角隅吸附原子位置又比在中心吸附原子位置更普遍。较亮区域与较暗区域在长大上互不关联，此点表明，它们遵循独立的反应途径；而暗区随着曝氧的增加面稳步增长表明，它是主要的反应途径。

通过 STS 和理论计算结果的比较断定，在未占据态像中的亮球是吸附 Si 原子，它们由于与相邻的氧原子相互作用而留下，并具有一个空的悬键。除了这些稳定的亮区特点外，还有一些与时间有关的亮的特征，它们可能起源于室温下处于低层的一些长寿(~10min)的分子先驱物。在两种偏压下均表现为暗的特征的物质，被归因于氧消除了低层的表面态后 Si 悬键的饱和，因此它们是最可能的氧化反应的产物。靠近层错半区的 E_F 的电子密度的增加，显然将通过这些电子与 O_2 的 2π 亲和能级的相互作用而促进氧分子的离解，使 O_2 变成负离子。一旦 O_2 分子离解，则角隅位置也由于在它们的附近电子密度的

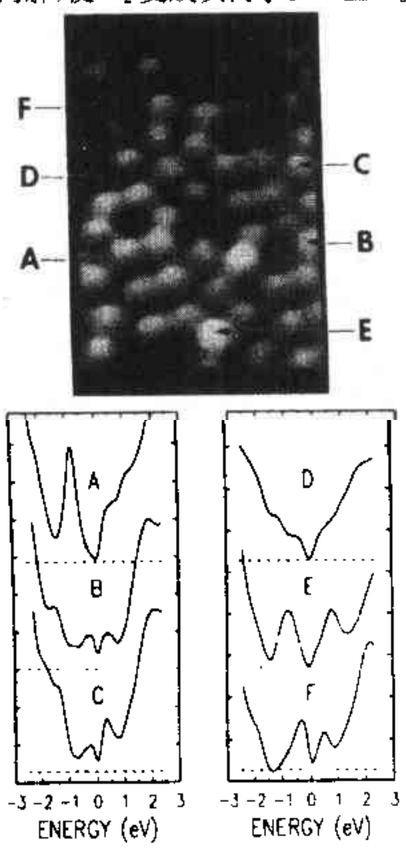


图 11-98 上图：室温下曝露于 O_2 中的 Si(111)-7×7 表面的 STM 像。它显示，亮和暗等特征与未反应的 Si 吸附原子共存。图中指明了层错和非层错半区。下图为在室温曝氧后，随之在六个标注的位置测得的 STS 谱(Avouris 等,1991)

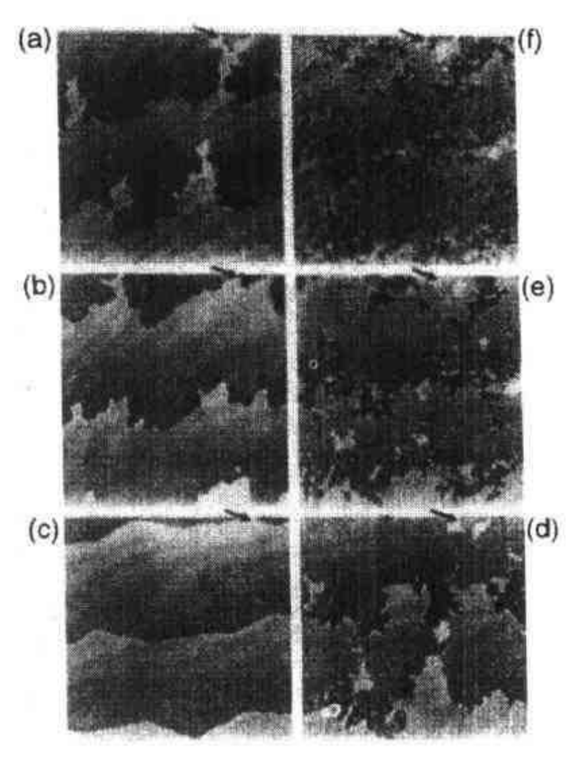


图 11-99 Si(111)-7×7 表面在 950K、5×10^{-6} Pa 的 O_2 气氛下曝露过程中的 2000×2000 Å^2 顺序(a⇒f)STM 像。每幅像的时间间隙为 ~15s (Feltz 等,1992)

增加，而成为反应的有利位置，这样就为氧化过程中的依赖于位置的反应性提供了一种解释。

• p. 104 •

与室温下氧化的初始阶段的情况不同，用于对微电子元件材料进行处理的氧对 Si 的刻蚀，发生在高温，SiO(气体)是其反应产物。对这个刻蚀过程，新近用 STM 在～950K，在 5×10^{-6}Pa 的 O_2 气氛下进行了实时成像(Feltz 等，1992)。在上述条件下，每隔～150s 获得的顺序像(图 11-99)，显示了刻蚀过程的演变。像(a)[1]表明，有三个原子级平坦的平台被线性的台阶边分开，台阶上只有很少数的弯结。在～150s 后，再扫描这一区域显示，台阶处的材料损失，可以见到台阶的普遍粗化，如(b)所示。这是由于在这种温度下，O_2 在表面上分解，并择优地与台阶边缘的 Si 原子反应而移除了它们，从而导致台阶边出现空位扩散过程。在像(c)中，只有原始平台的一些扩展的指状区尚保留。指状区的端点，一般被原始台阶上的弯结位置钉扎。一旦顶表面的 Si 层被去除，次层将表现为不完整的 7×7 结构，并具有很高的缺陷密度。在像(d)中，指状区的根基被刻蚀，小岛和小洞开始形成，如在像(e)中所见，这时，在原始台阶的位置，出现新的较光滑的台阶边。缺陷是刻蚀得以连续不断进行的形核中心。如在像(f)中所见，在数目不断增加的单层深的蚀坑附近，保留着原子级粗糙的表面，使得有三层原子同时露出。上述反应，受动力学限制；产生的结构，在热力学上是不稳定的；一旦去除 O_2 的气氛，并在 1050K 退火，表面重新光滑可证实此点。

• p. 105 •

半导体表面上的超薄绝缘膜，在微电子工业中是很重要的。因为 CaF_2 在 Si(111)上的点阵错配<1%，作为外延绝缘膜，它是一个合适的候选者。STM 成像依靠针尖和试样之间的电导，使体的能带间隙为 12eV 的 CaF_2 这样的绝缘系统如何成像，是需要讨论的。已经发现，CaF_2 的淀积产物和 CaF_2 多层膜的亚单层的电子结构的能量位置，允许处在生长的不同阶段的薄膜，能够进行 STM 成像。在亚单层范围，观察到了与覆盖度和温度有关的各种不同的结构，其中类列状结构占主导，如图 11-100 所示。具有捕获负电荷能力的低起伏的 1×1 结构，在覆盖度刚大于 1ML 时已开始形成。在 750℃淀积的多层膜产生的像，如图 11-100 所示。在生长的初始阶段，STS 揭示，产生了新的占据(或未占据)能带，它们出现在 E_F 以下 1.3eV(或 E_F 以上 1.2eV)处，与 Ca-Si 的成键(或反键)能级对应，这种界面结构是一种很容易成像的小能隙绝缘体。像中的列，为解离的 CaF_2 的 Ca[2]派生的特征，它很可能是与 Si 吸附原子键合的 CaF^+ 中的 Ca^+ 离子。在多层膜的情形，E_F 钉扎于靠近 Si 的价带的顶部，而 CaF_2 的价带的顶部在 E_F 以下 8.5eV 处。因此，这就可能在～3.5V的偏压下，电子隧穿进入绝缘薄膜的空态，而获得表面形貌的信息。厚度～15Å的 CaF_2 多层膜的像显示，它是一个粗糙的膜。

半导体表面上一个原子尺度的吸附物对 STM 像的影响，由于局部电荷对能带弯曲的静电效应，可能并不是那么局域的。这一点，是首先在解理的 GaAs(110)表面的平台上，在氧的覆盖度极小的情况下认识到的。局部看起来，一个 O 吸附原子，即一个电负性的吸附物，在占据态像中表现为一个突起，而在对未占据态扫描时，产生位移了的局部凹坑，如在图 11-101 中所见。这种形貌特征完全愈合，只出现在几十埃的距离以外；它的产生源于

1） 原书图 11-99 中像(a)和像(c)的标记有误，(a)应为(c)，(c)应为(a)。——译者注
2） 原文为 C-派生的，根据下文，应为 Ca-派生的。——译者注

负电荷的静电效应：负电荷填充O2p能级，排斥导带电子，从而围绕每一个吸附物形成一电子贫乏区。这一研究证实，对于掺Si$10^{18}cm^{-3}$的GaAs，由库仑场引起的能带弯曲可以延伸至≥50Å的距离。

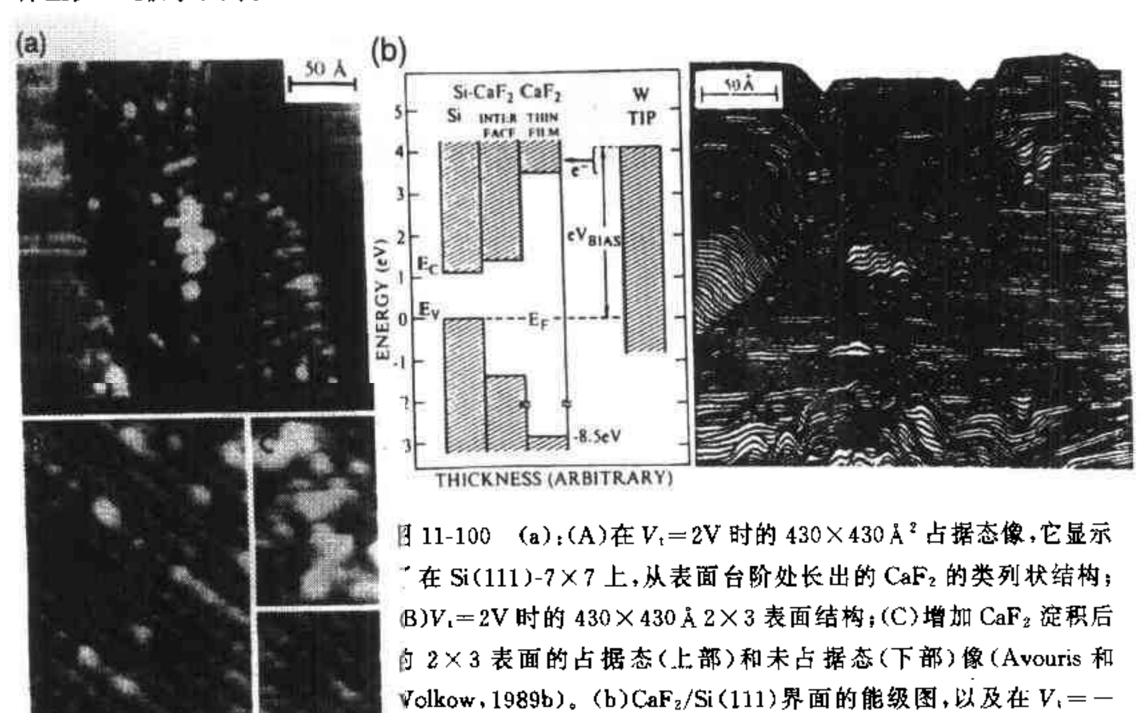


图11-100 (a)：(A)在V_t=2V时的430×430Å²占据态像，它显示了在Si(111)-7×7上，从表面台阶处长出的CaF_2的类列状结构；(B)V_t=2V时的430×430Å 2×3表面结构；(C)增加CaF_2淀积后的2×3表面的占据态(上部)和未占据态(下部)像(Avouris和Wolkow，1989b)。(b)CaF_2/Si(111)界面的能级图，以及在V_t=－3.5V时的，厚度为15Å的CaF_2膜的表面形貌。

金属表面

金属表面上的吸附，是一种与位置有关的(site-specific)现象，由于吸附物-吸附物之间的相互作用，常常形成有序的吸附超结构。如同半导体表面的情况，将大范围的信息加以平均的表面科学技术，已经为金属表面的原子和分子吸附物的结构，提供了大量信息。将STM用于有序的单层系统，以证实它具有直接看结构的可能性，首次报道的是Rh(111)-3×3(C_6H_6+2CO)共吸附系统。图11-102(a)显示的是在3×3超点阵中，单个苯分子越过表面台阶的空态像。由于参与成像的电子态的能量位置不合适，CO分子未被观察到。苯分子优先结合在靠近于形成台阶边的金属原子的位置。值得注意的是，在低偏压下，增大隧穿电流而成像所产生的起伏，清楚地显示出苯的类环状结构，如在图11-102(b)中所见。产生所观察到的起伏的电子态，被确定为Rh-苯态，它恰好位于定域在苯的π-瓣(π-lobes)的E_F之上。

· p. 106 · · p. 107 ·

室温下导致解离吸附的热激发过程，在低温下可能被遏制。一开始就在低温进行STM成像，提供了一种辨别激发位置以及长程的吸附物-吸附物之间相互作用的方法；而改变温度成像，可以揭示化学反应性的几何结构与电子结构的状况。新近，用温度可变的STM，在150K和450K之间，使在Pt(111)表面上的乙烯(C_2H_4)成像，证实了其中的某些点。根据振动谱得知，室温下，C_2H_4在Pt(111)上的吸附，不可逆地形成垂直地键合于表面的次乙基(－C－CH_3)。LEED发现，低温吸附产生(2×2)，或多重畸的(2×1)C_2H_4结构；

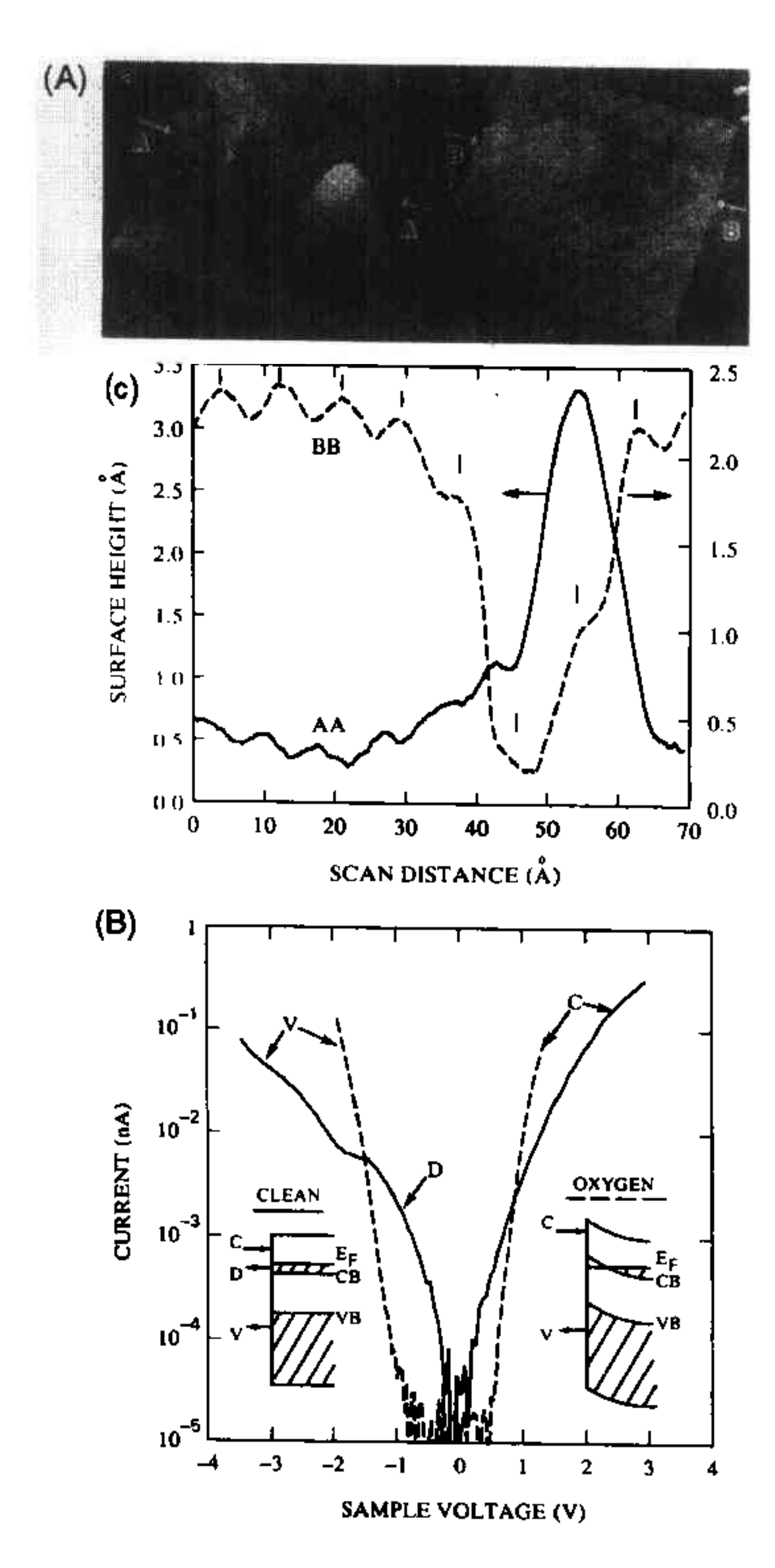


图 11-101 (A)在 O_2 中曝露 120×10^{-6}torrs 后，GaAs(110)表面上一个氧缺陷在(a)$V_t=+2.6$V 和(b)$V_t=-1.5$V 时获得的 STM 像。(c)为跨越氧缺陷的高度轮廓，以及 Ga 和 As 的表面原子的起伏情形。(B)清洁的 GaAs 表面(实线)和曝氧的 GaAs 表面(虚线)的 I-V 测量结果，它显示了在吸附物附近的能带弯曲效应(Stroscio 等，1987)

$-C-CH_3$也同样键合于(2×2)结构，如在图11-103中所见。在160K的成像证明，存在着尺度～2Å的乙烯分子的周期性列，虽然其周期性与LEED发现的长程有序不完全关联。加热至350K，产生次乙基，但室温获得的像，只出现很少的结构，甚至无结构。只有在再冷却到180K时，次乙基才出现于像中，这一点表明，必须考虑热诱发的分子运动。因为结构是密堆排列的，上述结果的可能根源是，分子围绕着固定位置的低频振动，而不是跨越表面的运动。在加热到>700K或>1200K时，次乙基分子进一步分解，形成了碳原子簇或石墨层。石墨层表现为具有～22Å周期的超结构，这表明它与衬底之间是高度有序共格的。

• p. 108 •

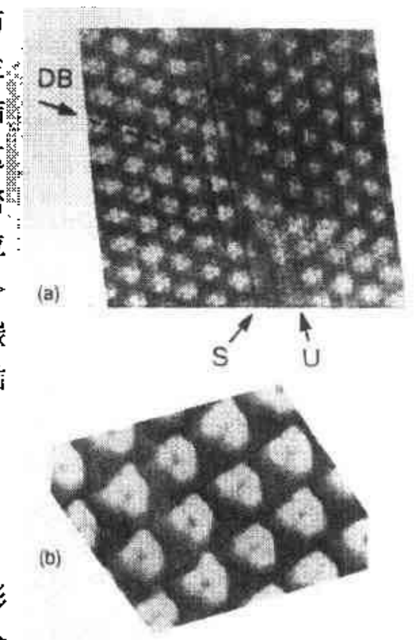


图 11-102 (a)越过原子台阶(S)的3×3 C_6H_6超点阵的在$V_t=-1.25V$和$I_t=4nA$时的占据态像。台阶上有Rh原子，如箭头所示，还可看到一条畴界(DB)；(b)在$|V_t|<0.5V$时，可观察到苯环的三重结构及中心的凹陷(Ohtani等，1988)

11.2.12 液-固界面的电化学

STM除了有非原位地对电化学过程前后的表面形貌进行表征的能力外(Gomez等，1986)，它还非常适合作为原位探针(或电化学电极)，用于研究电化学。在原位研究中，针尖和试样，与电化学过程需要的电极装置，一道浸入溶液中。为了限制隧穿电流于一定范围，针尖根部一般用玻璃涂层绝缘，以致仅1—2μm露出。我们考察隧道势垒的某些方面，并描述在亚单层到多层的范围内，用电化学方法进行的金属原子的淀积和去除的原位测量。我们注意到，有关半导体表面刻蚀的表征(Sonnenfeld等，1987)，以及电解液诱发的电子态的能谱(Carlsson等，1990)，都已经有过报道。

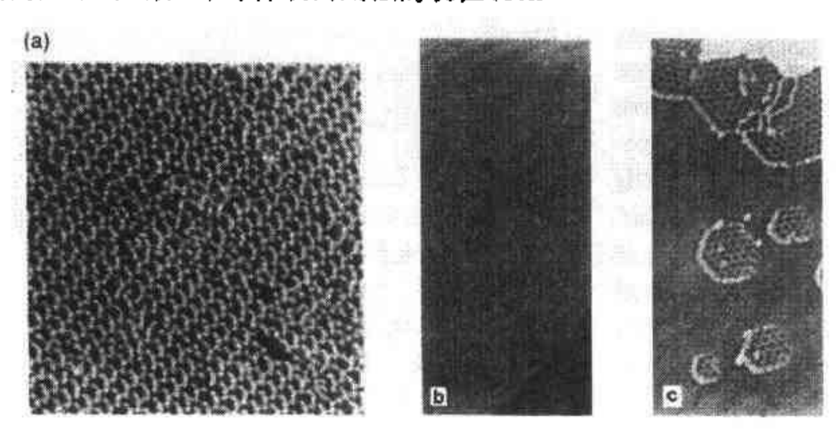


图 11-103 (a)在2.5×10^{-6}torrs的乙烯中曝露后，在160K得到的C_2H_4在Pt(111)上的180×180Å^{2}形貌；(b)在450K退火后，在室温获得的次乙基覆盖的表面的STM形貌；(c)在1230K退火后，在室温观察到的像中的石墨岛(Land等，1991)

在液体中，隧穿要克服的势垒与在真空中和在空气中要克服的是不同的。特别是，测

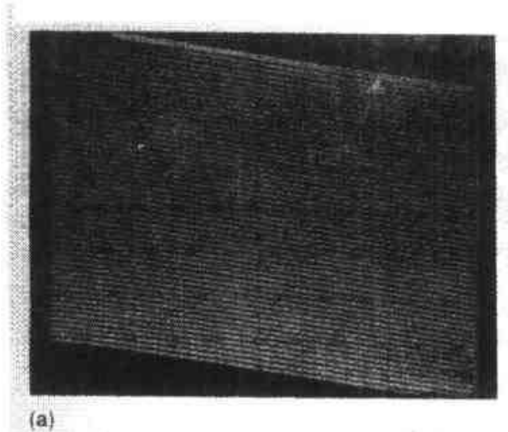
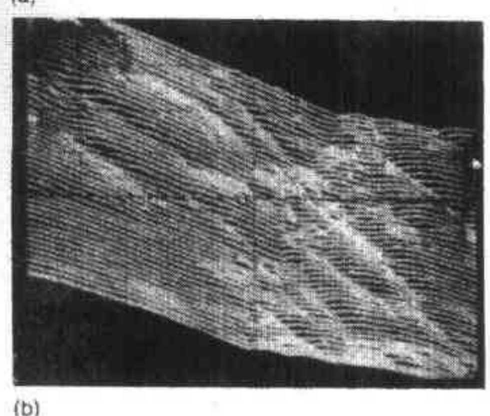
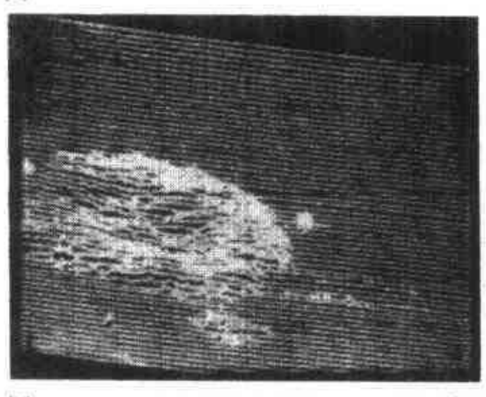

(a)

(b)

(c)

图 11-104 $V_t=100mV$,$I_t=10nA$ 时石墨的 900×1500Å²STM 像:(a)镀 Ag 前;(b)电致淀积 59mC 的 Ag 以后;(c)将 59mC 的 Ag 去除后(Sonnenfeld 和 Schardt,1986)

得的表观势垒高度 ϕ_A 一般都降低;虽然获得原子分辨是可能的,但常常更加困难。已经提出,针尖与液体之间,或针尖与隧道间隙中装填的液体分子之间的化学相互作用,会改变隧道间隙的标度。此外,间隙中存在着更加非定域的感应电流,可能说明为何分辨降低。新近的理论研究集中于隧道间隙之内液体的微观状态和针尖诱导的效应,以描绘出液-固界面处隧穿的独特的情景(Sass 等,1991)。在理论图像中,考虑了位于导带下面的、能瞬时捕捉隧道电子的、定域的氢氧化物的电子态,以及针尖诱导的、会降低隧道势垒的极性分子的涨落。实际上,共振隧穿过程自身,也能够说明 ϕ_A 的剧烈降低(Berthe 和 Halbritter,1991)。

在 STM 能够在液体中成像得到证实以后(Sonnenfeld 和 Hansma,1986),报道了关于 Ag/石墨系统的电解淀积过程中表面的实时表征(Sonnenfeld 和 Schardt,1986)。采用三电极型电池,石墨作为工作电极;用 PtIr 尖成像,但针尖不作为电极。图 11-104(a)显示了镀 Ag 前的一个平坦的石墨表面。在两轮镀 Ag 后(在镀 Ag 过程中针尖后退,以离开试样),观察到了暗示有蒸汽-淀积膜的起伏的丘状 STM 像[图 11-104(b)]。图 11-104(c)证明,通过使用导致氧化的电压周波,可以将 Ag 从表面上撕下,以重新获得清洁的石墨表面,面这个表面可以在原子水平上分辨出来;在像中,可看到某些残存的 Ag 呈环岛状。即使淀积了相当于 300ML(从伏-安图上得出)的 Ag 以后,在邻近未被干扰的衬底处仍可以看到 Ag 岛,但从未观察到 Ag 的单层。这一事实说明,纯的岛状生长模式在此系统中起作用。

• p. 109 •

用在云母上外延生长而制备的 Au(111)表面,或在氧乙炔火焰中将金丝退火后再在空气中淬火,研究了 Au 在 Au(111)表面上的电致结晶的初始阶段(Schneir 等,1988)。虽然在这个密堆面上没有观察到原子分辨的像,在电解淀积前在水中得到的像显示,它是一个平坦的表面。与此不同,在 $KAu(Cn)_2$-基电解液中得到的表面像,显示出台阶和平台;这显然是由于在离子流流过之前,发生了表面的粗化(~10Å)。使用电镀液,具有 10Å 粗糙度的特征呈现于表面。电镀 100Å 厚的 Au

（伴随着针尖的退缩），产生 30Å高 200Å宽的小丘。淀积 400Å厚的 Au，产生数目增多的 ～50Å高的小丘。最后，淀积 1600Å厚的 Au，产生的 小丘的高度为 20—100Å。

· p. 110 ·

采用欠电位淀积（UPD）将 Ag 淀积在 Au(111)表面，实现了在单晶表面上金属原子的单层生长（Hachiya 和 Itaya，1992）。在含水的硫酸溶液中，STM 使用由玻璃覆盖保护的 Pt 尖，而 Ag 丝和 Pt 丝分别用来作为参考电极和反电极。用这种方法，获得了原子分辨的像，并发现了 Ag 吸附层的结构表现出的特别有趣的现象。通过与清洁的 Au(111)表面的像的比较确定[图 11-105(a)]，在由 0.5V 开始的阳极扫描中，淀积产生的第一 Ag 层具有 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$的结构[图 11-105(b)]，它形成在表面的很大面积内。在超过阳极峰电位的 0.525V 处，其像失去了原子分辨，直到在 0.6V 处，Ag 原子从 Au(111)表面上脱附。

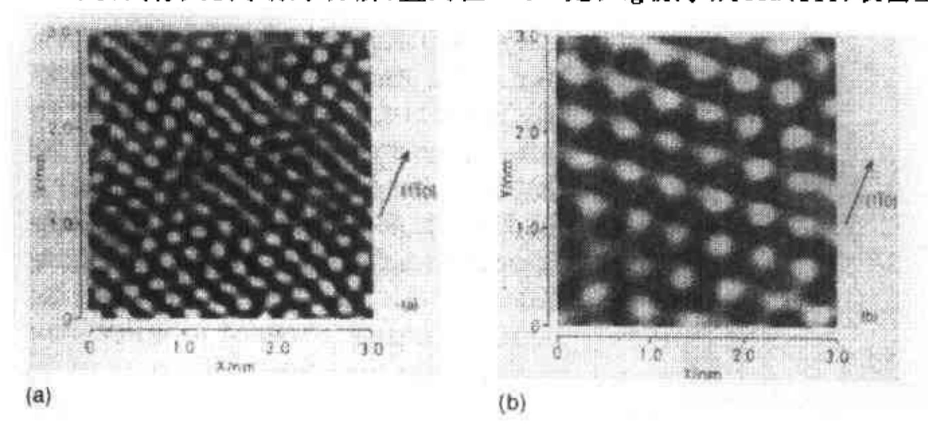


图 11-105 (a)在电极电位为 0.5V 时得到的 Au(111)表面的 30×30Å² 像，它表现为 Au(111)-1×1 结构；(b)在电极电位为 0.5V 时得到的 Au(111)表面淀积的 Ag 层形成的$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Ag 结构的 30×30Å² 像（Hachiya 和 Itaya，1992）

为了提出有关在腐蚀过程中选择性溶解（即反合金化）和表面扩散的微观机制，对在高氯酸（0.1M $HClO_4$）中的 Ag-Au 合金表面的演变，进行了实时 STM 研究（Oppenheim 等，1991）。将 Ag 和 Au 通过蒸汽共淀积在加热的云母衬底上，制备出缺 Ag 的 Ag-Au 合金。用 Pt-Ir 尖获得了 $Ag_{0.07}Au_{0.93}$在溶液中的按时间顺序的 STM 像，如图 11-106 所示。这组像显示了起始表面(a)的粗化(b)，以及形成单层深的蚀坑和空位簇(c)的过程。靠近表面的边缘，蚀坑与缘相互作用，导致表面明显弯曲(d)。更稀释的合金，呈现较轻的粗化，而含 Ag 更高的合金，产生更严重的粗化。此外，合金中的 Ag 的溶解，比纯 Ag 的溶解需要的更高的电位，与从 Au(111)表而上去掉欠电位淀积的 Ag 单层时观察到的情形类似（Hachiya 和 Itaya，1992）。用弯结-台阶-平台模型，对选择性溶解过程进行了解释。随着弯结和台阶处的 Ag 原子数目的减少，为了移除平台上的 Ag 原子，必须施加电化学过电位，以在平台上造出单原子坑。如果 Ag 的浓度处于 3D 渗透阈值以下，Ag 不可能从体中移出，则表面将通过空位扩散发生重新排列。

· p. 111 ·

11.2.13 生物系统

STM 无疑具有获得表面上有机分子的原子尺度的像和能谱信息的能力。STM 能够

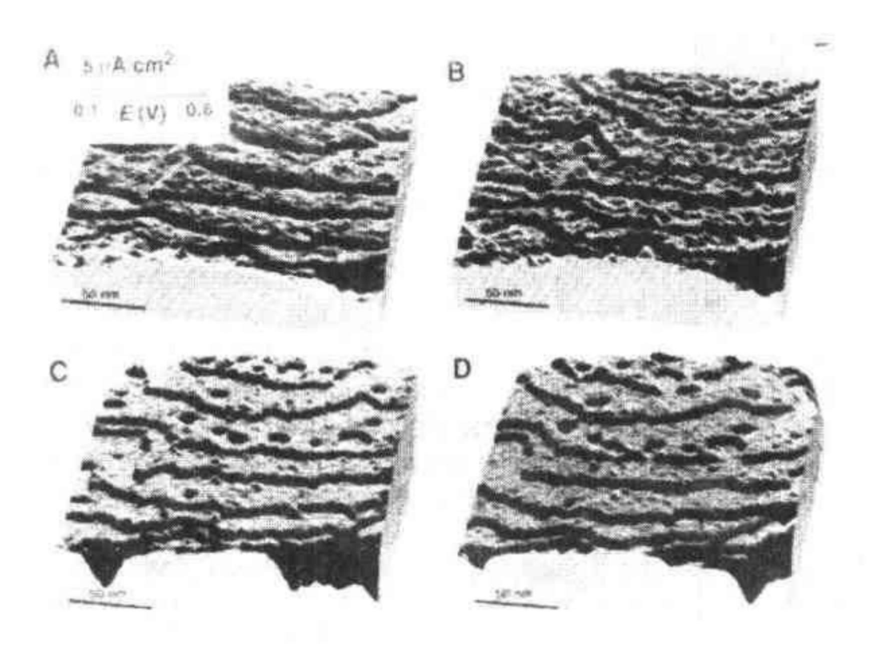


图 11-106 在 0.1M $HClO_4$ 中得到的 $Ag_{0.07}Au_{0.93}$的按时间顺序的 STM 像；(A)开始施加电化学电位时以及在扫动电化学电位至 0.6V 以后。(B)10min 以后。(C)51min 以后。(D)86min 以后(Oppenheim 等,1991)

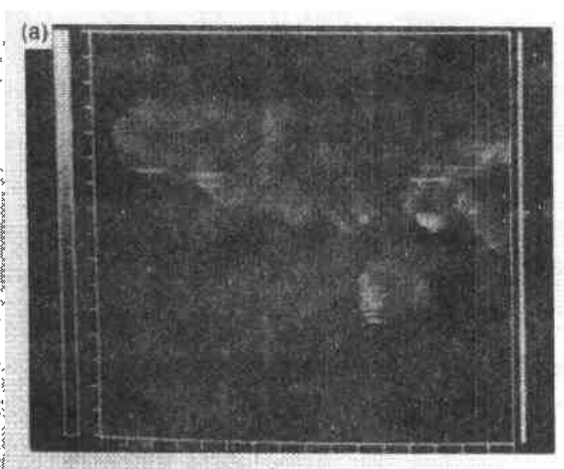
在真空中、空气中、或溶液中表征这类材料的事实，意味着将有崭新的一类材料与问题被提出。此类重要问题之一就是 STM 在生物分子研究上的应用。生物系统首次应用 STM 的实例之一，是关于 DNA(脱氧核糖核酸)片成像的报道(Baro 等,1985)；这一研究，引起了人们巨大的兴趣。可以展望，用相对简单的仪器，以及可能在纳米尺度对生物材料进行操作，未来有可能实现对这类材料的体内或自然条件下的表征。在此之后进行的许多工作中，物理学家、化学家和生物学家携手合作，通过集中研究试样的制备、表征和像的分析，建立了利用 STM 研究生物系统的基础。我们注意到，由于许多这样的系统是不导电的，而且它们一般又是人们首先关心的和具有根本意义的大分子的特征，近来对这些系统的研究，已向利用新近开发的 AFM 转移，如在 11.3.1.6 节中讨论过的。然而，STM 具有的成像和测谱的能力，对许多生物系统还是合适的。

在 STM 对生物系统的应用中所提出的问题和遭遇的复杂性中，最基本的问题，与电子显微学中提出的问题相关。首先，试样在何种程度代表了真实的生物系统？其次，探针或试样的制备方法，对所研究的系统有何影响？对各种不同的生物分子的形貌的研究，已有许多报道，其中包括 DNA(Baro 等,1985；Lindsay 和 Barris,1988；Beebe Jr. 等,1989；Lindsay 等,1989；Bendixen 等,1990；Miles 等,1990；Salmeron 等,1990；Selci 等 1990；Thundat 等,1990；Cricenti 等,1991；Youngquist 等,1991)、蛋白质(Guckenberger 等,1989；Hameroff 等,1990；Jericho 等,1990；Miles 等,1990；Hörber 等,1991)、酶(Elings 等,1990；Masai 等,1992)、生物膜(Guckenberger 等,1991)和叶绿体(Mainsbridge 和 Thundat,1991；Dahn 等,1992)，以及生物分子-生物材料的界面(Emch 等,1990)。这些先驱性的研究，不仅阐明了各自特定的生物系统中的一些问题，而且有助于确定和解决与这些系统的 STM 分析相伴随的、实验上的困难。

与使用STM对表面上的生物分子成像相伴随的限制，在文献中已有讨论（Salemerun等，1990）。最严重的问题，是通过绝缘的生物分子的电子的传导程度。一种直接了当的、但不吸引人的解决问题的办法，正如通常在电子显微术中做的那样，是制备涂金属的试样。然而，即使是超薄的涂层，也会降低像可能获得的最终空间分辨。此外，人们总是希望保持与生命系统相似的环境，而带金属涂层的试样可能产生了不可逆的变化。在导电的衬底上，例如石墨和金属上的薄分子层，实际上已经产生出非导电材料的原子尺度的高质量像。对这种系统中的隧穿，已在一维进行了模拟（Salmeron 等，1990），在模拟时，把它看作穿过两个势垒的传导，生物分子处于中央势阱中。第一个隧道势垒，代表从针尖到分子；第二个，代表从分子到表面。用标准方法对隧穿几率的计算表明，分子的存在，将改变电子波函数的位相，并为共振隧穿提供条件。

另一个问题，涉及到生物分子与衬底的相互作用的强度。这种相互作用通常很弱。那末，如果针尖-分子之间的相互吸引，大于针尖-衬底之间的相互作用，则针尖可使分子沿着表面位移。较强的相互作用，似乎发生在衬底表面上的台阶或缺陷处，因为在这些区域观察到了生物材料有较高的密度。化学固定法，即让生物分子预先淀积或共同淀积在一种具有吸引作用的表面层，例如类脂体上，提供了限制表面运动的又一种方法（Masai 等，1992）。一种减少针尖诱发分子运动的技术是，以“跳跃”方式操作STM，即针尖在大部分扫描时间内离开表面，仅仅在部分扫描时间接触表面而成像。我们注意到，有人提出（Salmeron 等，1990），金属涂敷的好处是固定生物分子，而不是为它提供电导。

我们讨论几个DNA研究的精彩的例子：对叶绿体的研究，观察到了微米尺度的物体的精细结构，获得了粘连在类脂体双层上的蛋白质复合体的像。由于几十埃量级的螺旋结构具有广泛的科学意义和兴趣，已进行了DNA双螺旋结构的STM成像。这些





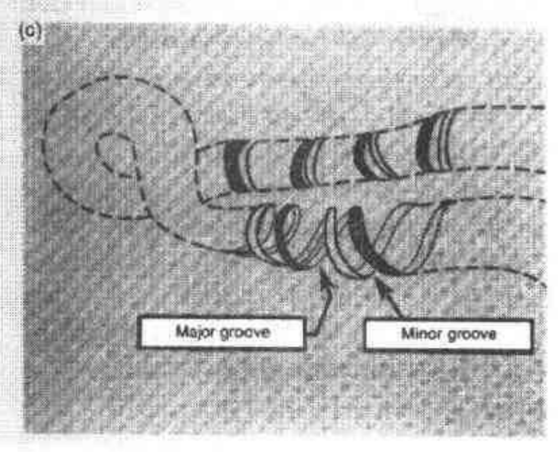


图 11-107 (a)V_t 为～+100mV，I_t=3.3nA 时获得的石墨衬底上的、空气中干燥过的DNA的400×400Å^{2}像；(b)处理过的STM像；(c)DNA结构的示意图(Beebe Jr. 等，1989)

测量是在经过空气干燥的试样上，或处于溶液中的试样上进行的。

平躺在衬底上的DNA纤维，具有～20Å的直径和～400Å的长度，其尺寸恰好适合于用STM成像。首次报道的一次尝试是关于淀积在石墨衬底上的、经空气干燥的、细菌病毒ϕ29DNA颗粒的成像(Barõ等，1985)；它产生的结构特征，与用电子显微术对类似试样成像所观察到的，在尺度上相差无几。虽然在垂直方向的分辨达到了～1Å，但对这一点已经认识到，穿过厚的绝缘试样的隧穿和电子传导的机制，与导电表面上的真空隧穿显著不同；只有在后一情形，才能观察到单个原子的像。

· p. 113 ·

新近，对经空气干燥的小牛胸腺的DNA进行了STM成像，给出了它的非常清楚的结构(Beebe Jr.等，1989)，如图11-107所示。像(a)和经过处理的像(b)被描绘成一个双铰链状的DNA颗粒(c)，在左侧，它自身整体地卷成螺状。这些高分辨像显示，沿着含有DNA双联复体的轴，产生了起伏。沿着颗粒的起伏的周期(～49Å)，与螺旋的间距相对应。从显示在(b)中的像上，几乎可看清螺旋结构的主槽与辅槽。所观测到的高度(20—30Å)与预期的相符，而宽度(60Å)比预期的(20—30Å)宽，这是针尖的结构与分子的结构之间的卷积所致。测得的DNA螺距有很大(～37%)的变化，被归因于制备过程中试样脱水所致。在金表面上和浸在水中的小牛胸腺DNA颗粒的STM像产生了更加规则的螺距(Lindsay等，1989)。然而，显示在图11-108中的DNA纤维在溶液中的像，呈现出除非堆垛密度增加才能引起大量的畸变(弯折和弯曲)，这种现象的发生是由于扫描过程中针尖诱发分子畸变所致。

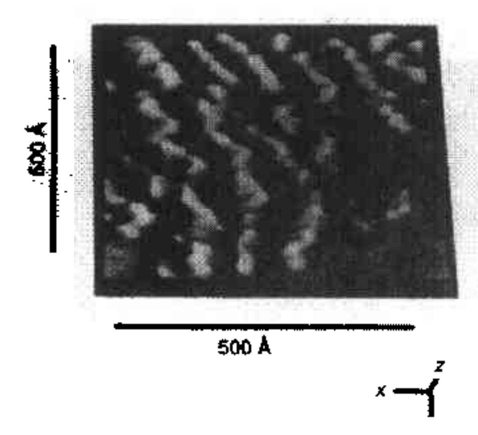


图11-108 在蒸馏水中得到的、金表面上的DNA的620×620Å² 像。像的左侧三个完整的片段，显示有畸变，在经过空气干燥的试样上，未看到此种畸变(Lindsay等，1989)

· p. 114 ·

新近，通过对用不同方法制备的叶绿体试样进行对比研究(Dahn等，1992)，得出了几种因制备方法的不同面产生的不同的结果。将在空气中获得的涂金的叶绿体的像，与在空气中和溶液中获得的赤裸的叶绿体的像进行比较时，我们注意到了“未破裂的”叶绿体(即整体未破裂，但生物膜有穿孔)和“未触动的”(即生物膜无穿孔)叶绿体之间的明显差别。涂金试样的像，如图11-109所示，显示了整个叶绿体横向尺寸为2－3μm，高度＜1μm。在叶绿体的外皮与内膜之间，有0.5μm量级的沟槽相连。而尺度≤10nm的精细结构，被认为是金属膜产生的假像。人们发现，在空气中，对未涂金的试样进行成像是不可能的，据推测，这可能是因为脱水导致试样特别脆，并使电导降低到不能接收的水平。在溶液(蒸馏水)中使试样成像，要求电流保持≤0.1nA，以致针尖可以足够接近试样，以获得分辨，而又不损坏试样。未被触动的叶绿体的像，如图11-109(B)(a)所示。与涂金试样相比，所观察到的像较为平坦(≤0.3μm的高度)。在溶液中观察到的叶绿体上的沟，与涂金样品上看到的类似。STM成像的一个重要结果是看到了＜10nm尺度的精微细节，它证实了在没有涂层的生物样品上，观察非常精

细的结构的可能性。已经有人认为，这些 10nm 的特征，与表面上的蛋白质链相对应(Mainbridge 和 Thundat，1991)。

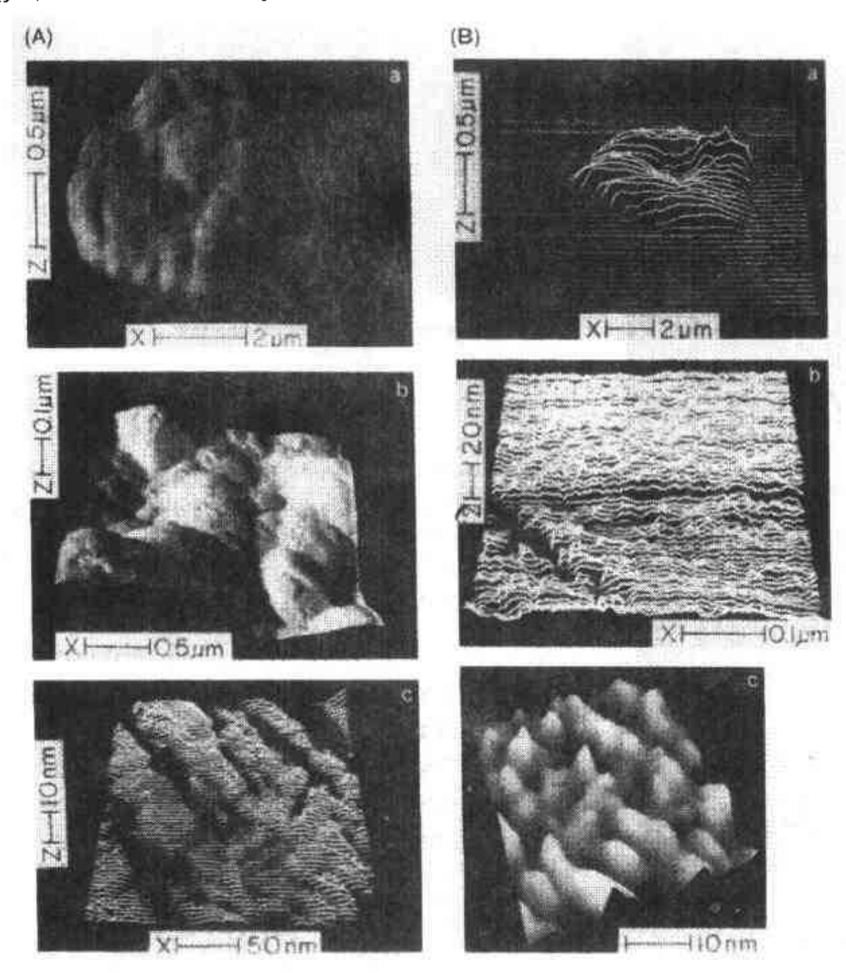


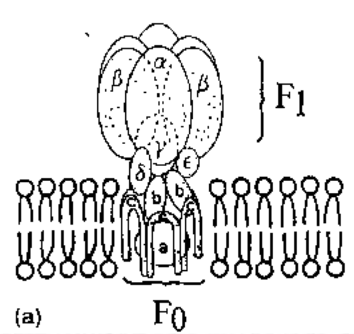
图 11-109 (A)涂金的叶绿体在空气中获得的 STM 像：(a)整个叶绿体；(b)在叶绿体顶部的结构的放大像；(c)在更高放大倍数下的结构，来自金的涂敷。(B)未涂金的叶绿体在蒸馏水中的 STM 像：(a)整个叶绿体；(b)顶部结构的放大像显示出有一条 10nm 深的沟，它被辨认为生物膜的接触位置；(c)更高分辨的像显示，在横向有<10nm 的表面起伏(Dahn 等，1992)

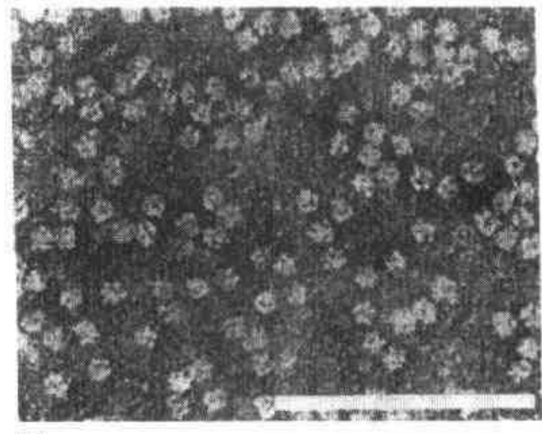
• p. 115 •

ATP 合酶(F_0F_1-ATPase)是一种与质子在转换能量的生物膜中的输运有关的酶。用 STM，对被固定在 HOPG 衬底的类脂双层上的、F_0F_1-ATPase 的重构中亚单胞结构的研究证实，STM 具有对这种亚单胞复合体的精微表面细节成像的能力，并显示了 TEM(透射电子显微镜)像与 STM 像之间的联系(Masai 等，1992)。TEM 像显示了 TF_1 亚单胞的六角结构的二维晶体的形成，如图 11-110(b)所示。而显示在图 11-110(c，d)中的这些生物分子的 STM 像，表现为具有～10nm 的横向尺度的近似六角结构，每个单元的中心有一起伏。这与图 11-110(a)中所示的在类脂体双层上的 F_0F_1-ATPase 的结构示意图相符。

11.2.14 计量学上的应用

使用 STM 作为具有很高的三维空间分辨的计量工具的想法，来源于最初的表面形





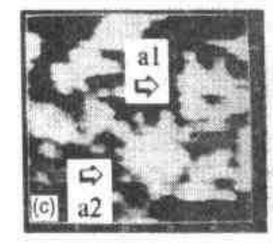




图 11-110 (a)固定在类脂体双层上的 F_0F_1-ATPase的结构的示意图；(b)TF_1 的 TEM 像表明它为六角结构，中心有一凹陷；(c)在石墨上的 TF_1 的 STM 像显示，其结构与用 TEM 观察到的类似；(d)经过处理的六角结构的像，显示出中心的凹陷(Masai 等，1992)

貌仪(Young 等，1972)的最初的想法与目的。如在先前的章节中所述。虽然原子分辨或近原子分辨的获得和对表面的良好表征，并非也不需要意味着 STM 可以用于任何表面；获得表面上即使只有纳米尺度分辨的可能性，STM 就为其它显微术提供了很重要的补充。今日的 STM，能够对被很狭的沟道分隔开的大范围进行成像。仪器可以在几十微米的区域扫描，从而可以与普通使用的显微术，建立起直接的联系。此外，STM 提供直接的数字形貌数据，可以用于定量分析。这又提供了一种本领，例如测定表面高度的统计变化，以此作为表面粗糙度的直接量度。在某些情况下，STM 与扫描电子显微镜(SEMs)配对使用(Gerber 等，1986)，或者作为多功能测量系统，例如由美国国家标准与技术研究所开发的分子测量机器(M^3)(Teague，1989)的一部分。后者被设计成长度范围可达数十毫米，并具有亚纳米的点到点的精度。

• p. 116 •

测量表面粗糙度和表面上岛的分布(Denley，1990；Habib 等，1990；Reiss 等，1990)，要求将针尖对像的贡献通过反卷积消除。取决于针尖的尺寸和形状，反卷积后还可能保留了数目有限的未被针尖接触到的区域。定义函数 $r(h)\mathrm{d}h$ 为在高度 $h+\mathrm{d}h$ 处的 $i(x,y)$ 的面积与整个表面、面积之比，此处 $i(x,y)$ 为 STM 像，表面粗糙度可以定量化(Reiss 等，1990)。对于平坦表面，表面的平均高度 h_0 为

$$h_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} hr(h)\mathrm{d}h \tag{11-20}$$

向 h_0 归一化后，$r(h)$ 代表表面粗糙度在平均值上下的分布。粗糙的 Au 和 Ni 膜的像显示在图 11-111(a，b)中，图 11-111(c)显示的 $r(h)$ 的分布，定量地表明了 Au 膜具有更大的粗糙度。横向结构的分布可通过跨越表面 S 的自动关联函数 $\mathrm{acf}(\boldsymbol{a})$ 得到

$$\mathrm{acf}(\boldsymbol{a}) = S^{-1}\int_S i(\boldsymbol{r})i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a})\mathrm{d}^2\boldsymbol{r} \tag{11-21}$$

$a=0$ 时，自动关联函数给出粗糙度的均方根(rms)的平方。如果岛的尺寸分布遵循白噪声定律，随着 a 值的增加，$\mathrm{acf}(\boldsymbol{a})$ 呈指数式减少。通过测量 $\mathrm{acf}(\boldsymbol{a})$ 中两个峰之间的距离，可以

得知岛的平均直径，如图 11-111(d)所示。

微加工形成的结构，一般用 SEM 成像。以大视野模式运作的 STM 的参与，是很吸引人的，因为它具有提供在三维方向的细节上大大改善的图像的能力。在某些情况下，SEM 与 STM 联合使用。SEM 用来将针尖定位于感兴趣的区域，例如显示在图 11-112 中的对 DC SQUID 微桥的应用(Anders 等，1988)。

• p. 117 •

对其它一些微加工形成的图案也进行了研究，以确定它们的形貌和沟道结构。图 11-113 将通过离子增强的化学刻蚀而得到的镀 Au 的网格的 SEM 像，和 STM 像进行了比较(Okayama 等，1988)。这种网格是用能量为 50keV 的聚焦并扫动的、来自液态金属离子源(LMIS)的 Ga^+ 离子束，轰击 Si 表面，随后进行化学刻蚀得到的。

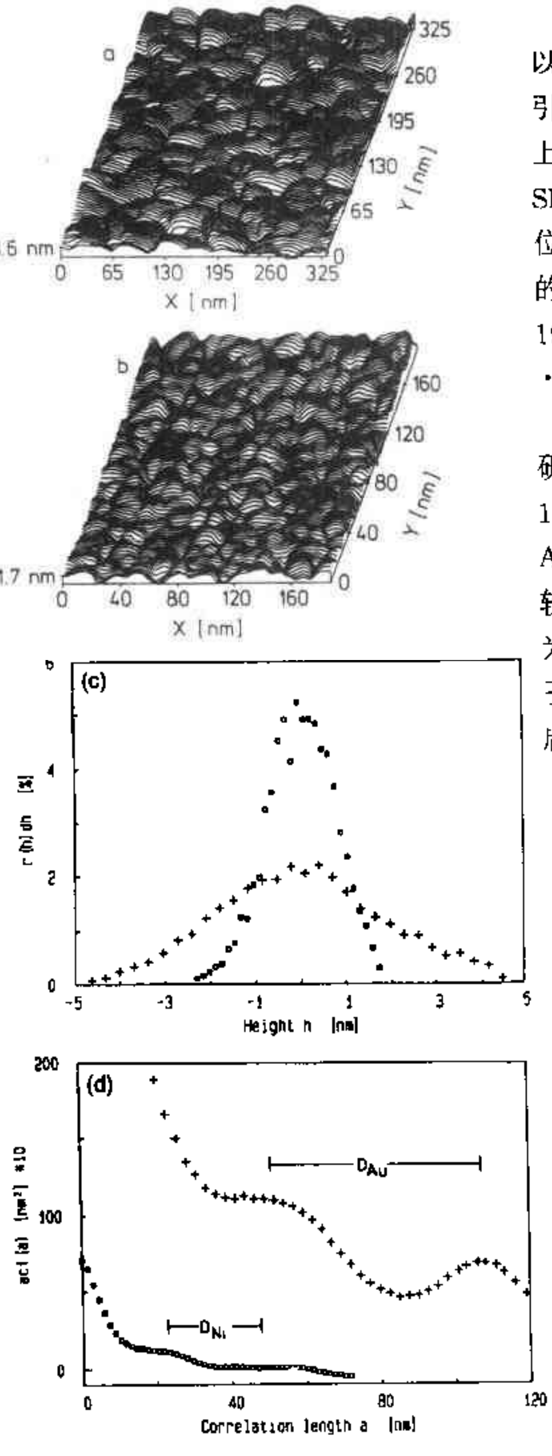


图 11-111　室温下淀积在抛光玻璃上的 20nm 厚的 Au 膜(a)和 20nm 厚的 Ni 膜(b)的 STM 像；(c)为 Au(+)和 Ni(□)膜表面粗糙度 $r(h)dh$ 的分布；(d)为 Au(+)和 Ni(□)膜的自动关联函数 acf($\boldsymbol{a}$)(Reiss 等，1990)

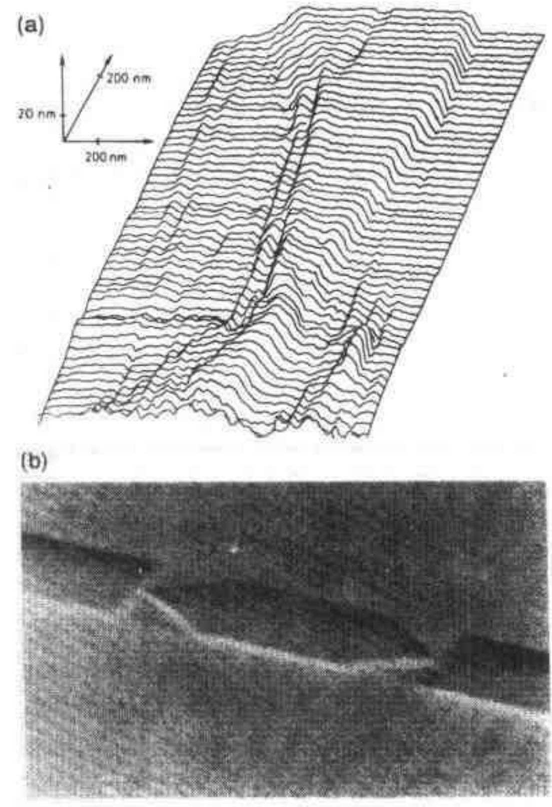


图 11-112　(a)一种 DC SQUID 微桥的 STM 像及(b)所对应的 SEM 像(Anders 等，1988)

表面的微米尺度形貌和纳米尺度形貌，在许多应用方面，例如在高精度光学元件和光盘驱动表面上，都是至关重要的。用 STM 来表征机械加工的或研磨表面的粗糙度，对那些精加工至关重要的领域最为理想。所获得的信息，可以指导用于这些元件的加工的工具的开发，以及为机械加工制定规范。图 11-114 显示了用金刚石刀车削过的、镀有 AuPd 膜的 Al 衬底上的、一个车痕的 STM 像，这个衬底随后用于高电容量的硬盘驱动的磁性膜的淀积(Gehrtz 等，1988)。STM 像超越对应的 SEM 像的主要优点是，它能精确地表征这个车痕的高度为 20nm 量级。

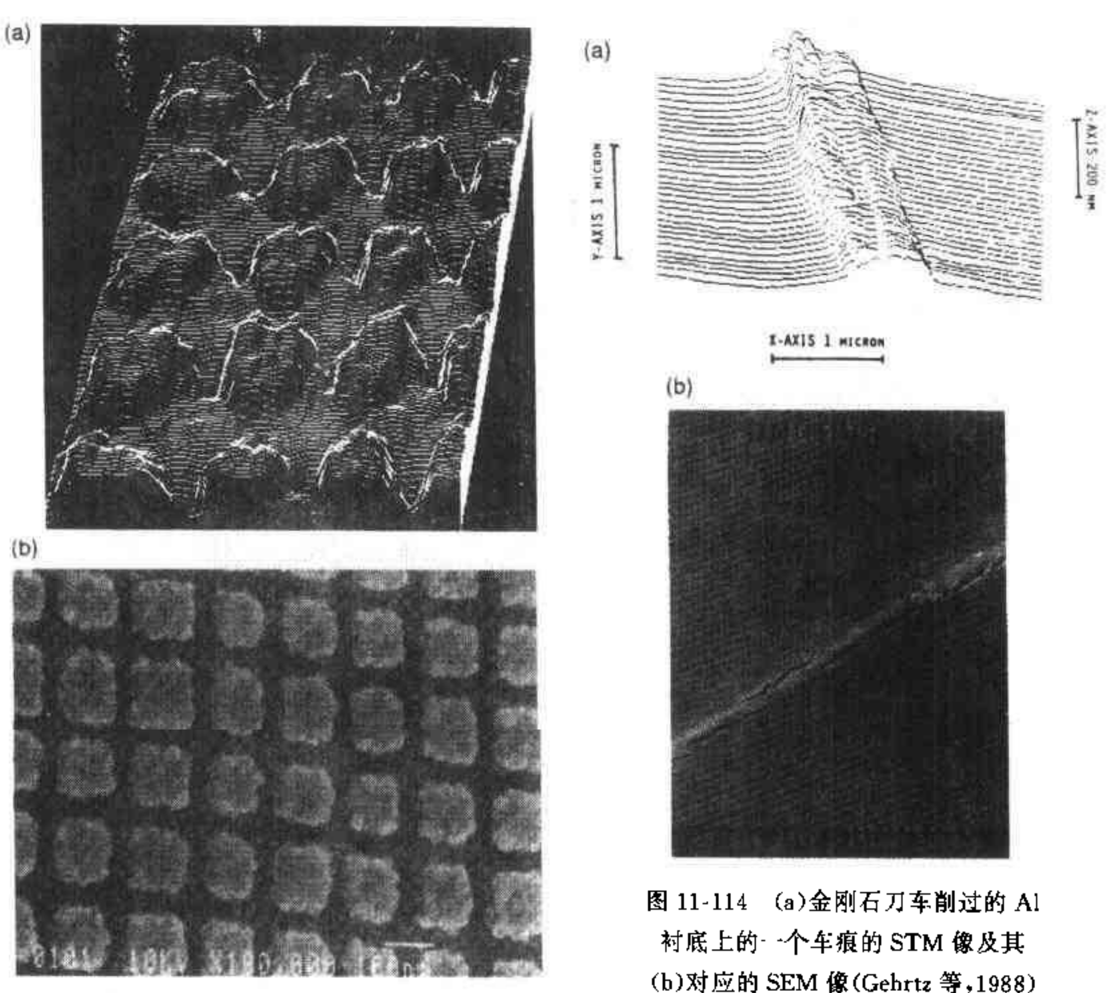


图 11-113 (a)用 Ga^+离子束增强化学刻蚀 Si 表面而形成的、亚微米网格图案的 STM 像，及其(b)对应的 SEM 像(Okayama 等，1988)

图 11-114 (a)金刚石刀车削过的 Al 衬底上的一个车痕的 STM 像及其(b)对应的 SEM 像(Gehrtz 等，1988)

11.3 原子力显微术

· p. 118 ·

前面关于扫描隧道显微术(STM)的讨论证实，针尖与表面的相互作用能够产生可以测出的形变；形变可能产生反常的像，至少在结构分析时必须加以考虑(Tersoff，1986)。针尖-表面的这种相互作用，甚至可以利用来雕刻表面。除了相互排斥的接触力外，还有相

互吸引力和相互排斥的非接触力(范德瓦耳斯、静电的和静磁的相互作用),二者均可能在远远超过一般 STM 的针尖-试样间距的范围影响着针尖。由 Binnig,Quate 和 Gerber,1986 年发明的原子力显微镜(AFM)(Binnig 等,1986),开发和利用了接触的和非接触的力,以使表面形貌成像,并在微观尺度研究了新的物理现象。AFM 是 STM 的主要拓展,它借用了 STM 的技术,包括实现亚埃级运动的压电传感器,以及装配各种反馈线路等等。在 AFM 中,力的传感器是一个偏转悬臂,其上安装着锐利的针尖。

作为一种表面形貌成像的技术,AFM 可以视为一种触针剖面仪,它通过使商用的剖面仪的接触力($\sim10^{-4}$N)降低至 10^{-9}N 以下,从面获得了原子分辨。10^{-9}N 这个值,比大多数相互作用力小,从面限制着针尖诱发的表面形变,减少了接触面积,使单个原子得以成像。在 AFM 开发之前,其它短程力的测量技术业已发展,例如"表面力仪"(Israelachvili 和 Adams,1978)。利用它,可以测出封闭着纳米厚的有机膜的两个表面之间的力,其垂直位移的准确度达$\sim$0.2nm,力的灵敏度达$\sim10^{-7}$N。用 AFM,由于增加了力的灵敏度,并引入了扫描探针,使得原子尺度成像成为可能,并发展成为在纳米尺度研究长程表面力,以及其它现象,例如粘附与摩擦的基础。

• p. 119 •

AFM 的心脏是对表面进行扫描的悬臂和针尖系统,如图 11-115 所示。在接触式成像中,处于安装在悬臂上提供斥力的、原子级锐利针尖下面的表面被扫描。通过非常轻的接触,并测量由于针尖和试样的原子壳层接触而产生的斥力导致的悬臂偏转,可能获得原子分辨的像。像代表着总电荷密度的投影,根据硬球接触模型,可以对起伏进行模拟。考虑到大多数针尖具有粗大的尺寸,人们相信,只有接触表面的尖仅有原子尺度的不平,才能产生高分辨的像。最恰当的做法是,对整个成像过程,在试样上保持很小的不变的力,以保障试样表面仅有很小的均匀形变。使用反馈电路,不断补偿试样的 z-向位置以求得固定的悬臂偏转,可以实现上述操作。这样,$z(x,y)$图代表着恒力形貌像。

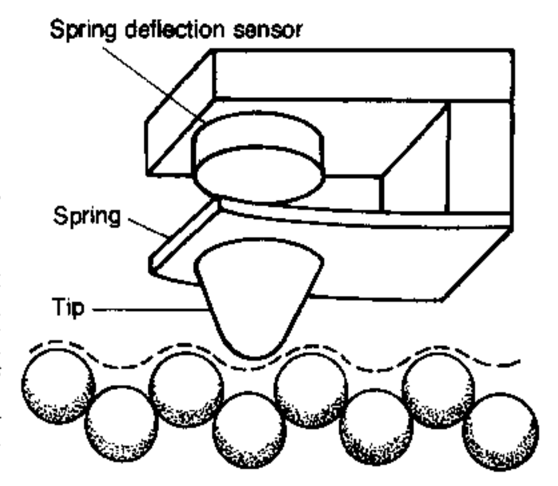


图 11-115　使表面原子的起伏成像的原子力显微技术的示意图。安装在悬臂上的原子尺寸的针尖与表面接触。在力可变动的模式中,悬臂在表面之上运动,由于表面起伏导致的弹簧的偏转值,被作为表面上横向位置的函数而被记录作图(Rugar 和 Hansma,1990)

通过调节加在试样上的 z-向压电晶片上的 dc-偏压,成像力的大小被调整和指定。大多数 AFM 都采用上述安排运作,虽然细节上一般都有些变化。

在成像过程中,接触力应当足够小,以使试样没有能感知的扰动。表面上的原子键,或者是很强的离子键,中等强度的共价键,或者是很弱的范德瓦耳斯(van der Waals)力。通过考虑原子间键的典型的势能函数,可以对上述各种力的大小进行估计(Binnig 等,1986)。如果离子的键合能估计为 $U\leqslant10$eV,范德瓦耳斯键合能 $U\leqslant10$meV,面相互排斥的接触力在 $\Delta x\approx0.2$Å 的距离起作用,则原子间力 $F=-\Delta U/\Delta x$;对离子键$\leqslant10^{-7}$N,对范德瓦耳斯键$\leqslant10^{-11}$N。上述算得的力值,与典型的振动频率 $\omega=(k_{\text{bond}}/m_{\text{a}})^{½}$ 相符,此处 k_{bond} 为

原子间力常数，m_a 为原子的质量。

• p. 120 •

上述估计，明确了关于探针施力的要求，即悬臂的力常数。在力常数<0.1N/m 时，即使加载引起的偏转为 10nm，产生的力<10^{-9}N。这样的悬臂很容易建造。例如，第一台 AFM(Binnig 等，1986)使用的悬臂，是一块附着在尺寸为 0.8mm×0.25mm×25μm 的金泊上的金刚石碎片，其弹性常数为～0.01N/m，共振频率 $f_r=2\pi(k/m)^{1/2}\approx 2$kHz。除了金泊，金属线和碳纤维桥也成功地被制成悬臂。在给定的偏转下，较软的弹簧给出较小的力，从而加在试样上的力将减少。然而，为了维持高的共振频率和良好的抗震绝缘，力常数的减小必须与质量的减小相耦合，以保持 k/m 比。硅器件的制造技术被引进微加工技术中，产生了硅、氧化硅，和氮化硅微悬臂，它们具有 100μm×100μm×1μm 厚的极小尺寸(Akamine 等，1990)。微悬臂具有 0.1N/m 左右的力常数和高达 100kHz 的共振频率。图 11-116 所示的一类悬臂实现了所期望的设计目标——它有很大的 k 值和很小的悬臂质量，从而给出很高的共振频率(达 100kHz)，具有极优异的抗外界振动的性能。

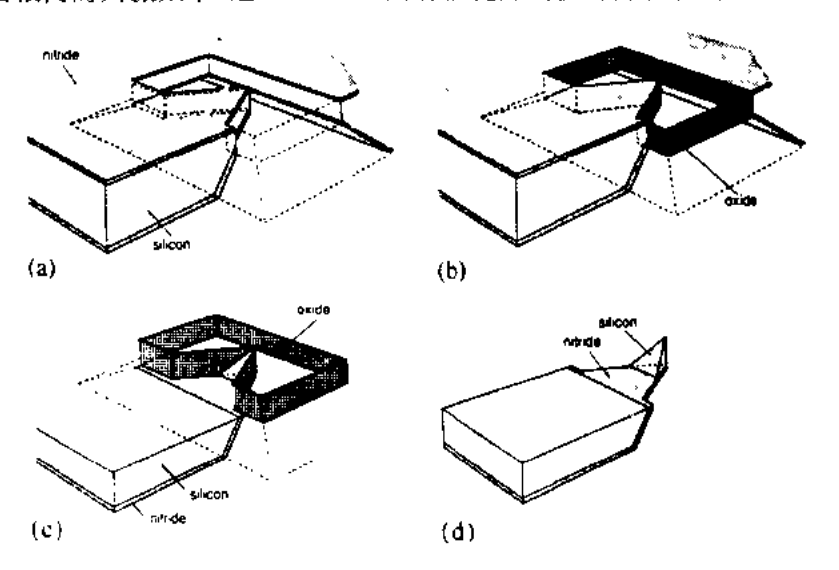


图 11-116 用两面为 Si_3N_4 的硅片加工成带针尖的悬臂的过程：(a)用照相平板印刷术产生的悬臂；(b)使曝露的 Si 表面氧化；(c)硅片正面的氮化层被去除，露出的 Si 被腐刻掉；(d)氧化物被有选择地去除，留下的悬臂具有露出的 Si 尖。典型的悬臂的厚度为 0.7mm，力常数为～0.6N/m，共振频率为～80kHz(Akamine 等，1990)

考虑到所讨论的力的数值极小，为了实现力的高灵敏度测量，测出很小的悬臂偏转至关重要。为了测出很小的偏转，第一台 AFM 使用了位于金质悬臂背面，并作为悬臂的一部分的整体的 STM 针尖(Binnig 等，1986)。经过一段短的时间，光学杠杆(Barrett 和 Quate，1990)、光学干涉测量法(Erlandsson 等，1988)和电容探测(Göddenhenrich 等，1990a)等方法相继涌现，用来测量沿 z 轴，甚至两个正交轴的针尖的偏转(Neubauer 等，1990)。图 11-117 提供了两种 AFM 的示意图。图 11-117(a,b)展示了悬臂的偏转是怎样利用了固定 W 尖的交叉纤维实现的。通过 STM 针尖感知 AFM 针尖的背面，实现了对偏转的高精度测量。当试样回缩远离针尖时，给定偏转为零；从此点，STM 针尖前移，接近悬臂背面以实现隧穿，从而开始了力的测量。图 11-117(c,d)显示了用光学杠杆测量偏转的

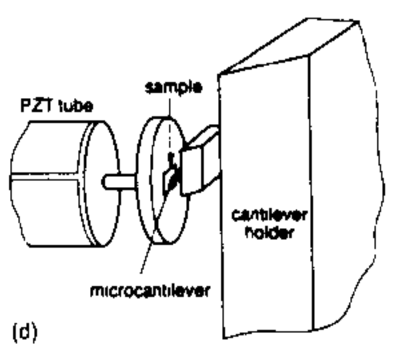


图 11-117 (a,b)双交叉悬臂梁 AFM 的示意图。此处，一刻蚀制成的钨尖接触悬臂，测量显微压痕，装置给出悬臂的力常数为～50N/m。STM 尖隧穿 W 尖背面，以监测其运动(Burnham 和 Colton，1989)；(c,d)使用光学杠杆的 AFM 的示意图。光被悬臂背面的镜面反射后，光束的运动由一个对位置敏感的检测器测量。悬臂运动的灵敏度达 0.1nm，力的灵敏度为～10^{-9}N，力常数为 10N/m(Barrett 和 Quate，1990；Gould 等，1990)

装置。此处，激光被悬臂背面反射，并被对位置灵敏的检测器感知。

• p. 121 •

在接触式成像中，悬臂偏转的测量，可以随着针尖在表面上扫描而直接（准统计地）实现。通过非接触式成像，AFM 也可以用针尖成像，并测量离开试样相当大的距离处的长程相互作用——范德瓦耳斯力，静电的和静磁的作用等。在非接触式成像中，横向分辨率大大减小，但从应用上看，AFM 远比其它方法优越。图 11-118 是力与距离的函数关系图，计算时采用了范德瓦耳斯，静电和磁力的典型值。在一般的探针-试样间距为 10—100nm 的情况下，这些力相当小。$<10^{-10}$N 的力，比用于原子分辨成像的相互排斥的接触力小很多。为了测量这些力，要求仪器测力的灵敏度高于$\sim10^{-13}$N 以上，这一性能只有使用共振增强技术才能获得。

• p. 122 •

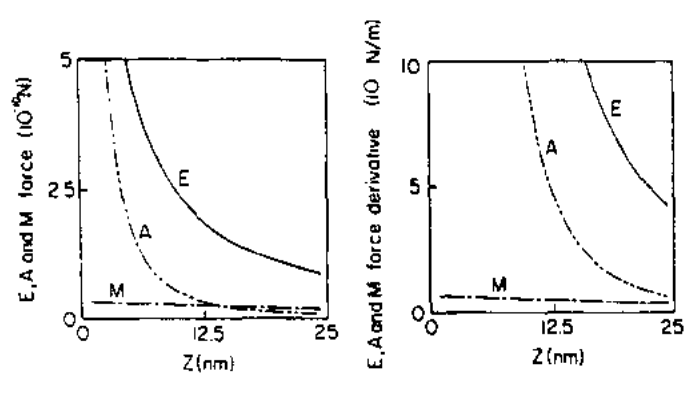


图 11-118 正如电力(E)van der Waals 力(A)和磁力(M)表现的那样，$F(z)$和 $\partial F(z)/\partial z$ 的影响，延伸到距表面相当远的距离。在估计 E 和 A 时，采用球面-平面相互作用方式；在估计 M 时，基于球面-球面相互作用(Sarid 和 Elings，1991)

根据在共振频率（或附近）驱动悬臂、并检测力的梯度诱发的对共振条件的偏离，已经发展了几种共振增强的方法（Sarid 和 Elings，1991）。如果悬臂在其自由共振频率被压电元件或热驱动（Umeda 等，1991），浸入力场，将导致共振频率偏离。这种偏离，可通过测量机械系统参数的变化，即系统的共振频率的位移、在固定频率驱动悬臂的振幅的变化、或位相的变化等，而检测出来。悬臂的瞬时位置，可通过隧穿法、电容法、或光学法（自差法、外差法、激光二极管反馈、极化、或偏转）等测定。系统的传递函数，直接与力的梯度相关。

为了展示共振技术的运用，我们考虑力常数为 k，在共振频率 $\omega_0=(k/m_{\rm eff})^{1/2}$处振荡的一个悬臂，此处 $m_{\rm eff}$为有效质量，它由针尖-悬臂装置的质量分布和几何构造决定（Martin 等，1987）。假定悬臂在 ω_0 处被压电传感器驱动；如果针尖被置于力场 f 中，那末

$$k\Rightarrow k' = k - \frac{\partial f}{\partial z} \tag{11-22}$$

式中，$\partial f/\partial z$ 为力的梯度，z 为针尖和试样的垂直间距。负号表示吸引力。有效的力常数较自由悬臂软，因面其共振频率减至 ω'_0

$$\omega_0\Rightarrow\omega'_0 = \frac{k'}{m_{\rm eff}} < \omega_0 \tag{11-23}$$

• p. 123 •

系统的运动方程为

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \gamma\frac{\partial z}{\partial t} + k(z-u) = f(z-g) \tag{11-24}$$

式中，包括阻尼项 $\gamma=m\omega_0/Q$，此处 Q 为品质因数，u 为未偏转的悬臂的位置，g 为试样的

位置，z 为偏转后的悬臂的位置。虽然弯曲的丝和箔均可用来制作悬臂，但经过微加工制造的悬臂给出了增大的精度因子；如果在真空中运作，其精度因子还会进一步增加。

测量力的梯度和位于试样上一个点之上的某一针尖-试样间距处的力的一种方案是，在 ω_0 处驱动悬臂，并监测振动振幅 $A(\omega_0,z)$ 由于系统的共振频率移动引起的降低。在远离表面处(超过相互作用距离)，$A(\omega,z)$ 为 Lorentzian(洛伦兹)：

$$A(\omega,\infty) = A_0 \frac{\omega_0/\omega}{\left[1 + Q^2\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right]^{1/2}} \tag{11-25}$$

当针尖与表面相互作用时，在 ω_0 处被驱动的悬臂的振幅 $A(\omega_0,z)$ 可写成

$$A(\omega_0,z) = A_0 \frac{\omega'_0/\omega_0}{\left[1 + Q^2\left(\frac{\omega_0}{\omega'_0} - \frac{\omega'_0}{\omega_0}\right)^2\right]^{1/2}} \tag{11-26}$$

这个测量得到的振幅值，可用来计算出新的共振频率 ω'_0，而 ω'_0 则与表面上方某特定位置处的力的梯度通过下式直接相连：

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} = m_{\mathrm{eff}}^{1/2}(\omega_0^2 - \omega'^2_0) \tag{11-27}$$

通过测量 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}z$ 与 z 的函数关系，然后积分，可推导出力的值：

$$f = \int \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}z \tag{11-28}$$

实践中，在力的梯度为极大的表面上方的一点，以共振频率驱动悬臂，可以改善测量 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}z$ 和 f 的灵敏度。假定：(1)力与间距之间存在某种函数依存关系，和(2)测量的步骤是严格而精密的，则可以估计出测量 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}z$ 和 f 值的灵敏度的极大值。以典型的微悬臂参数估计出的最高的力梯度灵敏度值为 $\mathrm{d}f_{\min}/\mathrm{d}z = 3\times10^{-6}\mathrm{N/m}$，考虑到力与～100nm 的针尖-试样间距的平方倒数关系，则最大的力的灵敏度 $f_{\min} \approx 2\times10^{-13}\mathrm{N}$。

除了接触和非接触成像，AFM 还可用作纳米尺度表面力仪，以测量材料之间的粘附性，以及在非常小的载荷下表面的压痕/形变的性质(Burnham 和 Colton，1989；Burnham 等，1990)。摩擦的原子尺度的基础——纳米摩擦学——也可以用一种改型的 AFM 进行研究：沿表面滑动一轻轻加载的针尖，并测量横向运动的阻力。在下面的讨论中，将以若干实例，展示 AFM 的各种应用。

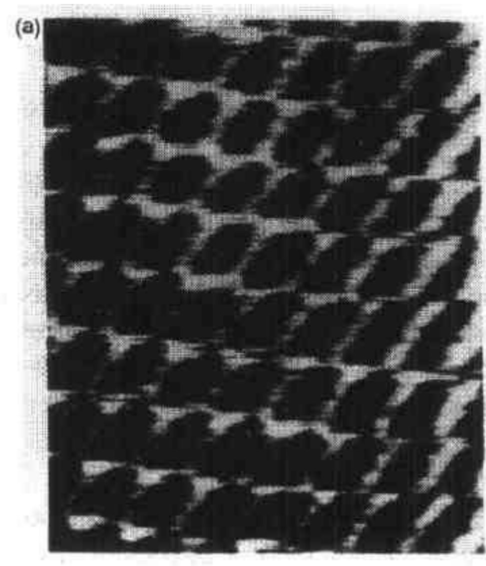
11.3.1 原子力成像

• p. 124 •

原子力显微镜使导电和非导电材料两者均能成像。因此，试样的导电性已不再重要，从而优于 STM。实际上，使用非导电针尖，可以进行电化学研究，而不会有像 STM 那样来自导电针尖的干扰。在恒力模式中，试样的 z-向高度改变，而保持悬臂偏转不变，即针尖-试样之间的斥力不变。如果没有大范围的表面形变，这个斥力可视为发生在两个硬球之间，硬球分别代表原子尺度的针尖不平和试样表面原子。这种看法类似于在分析 He 的散射数据时所持的观点。

为了避免针尖诱发表面形变，希望在可能最低的力的作用下扫描。许多实验表明，无需超高真空环境的清洁度。不过，以极小的力扫描，在空气中成像会产生困难。这个困难

来自吸附在针尖上的水蒸气或碳氢化物这类液态沾污层的透镜力。而将针尖和试样浸入液体中扫描，可以克服这一困难。



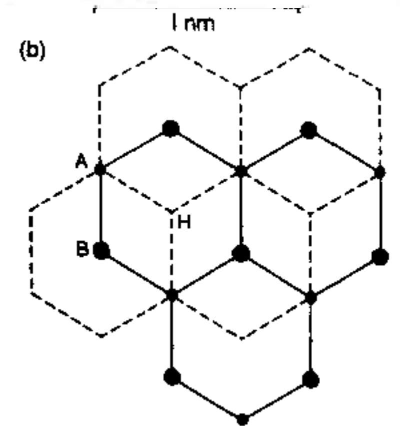


图 11-119 (a)在煤油中成像的 HOPG 的原子分辨像(Marti 等，1987)；(b)石墨顶层原子排列的示意图，它显示原子处于“A”位和“B”位以及空洞“H”位(Batra 和 Ciraci，1985)

通过在空气中将氧化铝成像这一创造性的工作，Binnig 等人(1986)证明了 AFM 的可行性。使用 10^{-8}N 量级的接触力，他们显示了～30Å的横向分辨，虽然他们曾预言可能分辨出具有>1Å周期的～1Å的表面起伏。此后不久，就用 AFM 获得了原子分辨。而现在使用商用仪器，已对种类繁多的材料做到了这一点。

11.3.1.1 *石墨*

图 11-119 给出了在煤油中成像的 HOPG 表面的 AFM 像(Marti 等，1987)，它显示出一种带心的六角图案。正如对石墨的 STM 像进行分析的那样，必须考虑由于存在横向位移而产生的石墨表面原子的非等同性，例如“A”原子的下面有原子，而“B”原子位于第二层的空洞之上。通过对针尖-表面相互作用的自洽场计算，并考虑电子弛豫，Batra 和 Ciraci(Batra 和 Ciraci，1988)发现，在一般的 AFM 像中，A 和 B 位置是近乎等同的。由于原子的核心-核心相互排斥，较低的成像力可以使空洞位置成像为突起，产生有心的六角图案。

11.3.1.2 *绝缘体*

• p. 125 •

解理的 LiF(100)表面，为展示 AFM 测得的起伏的大小和性质，提供了很好的实例(Meyer 等，1991)。一个 LiF(100)平台的像显示在图 11-120(a)中，从中可以看出，对于平坦的平台，存在着沿[001]方向高度为～0.5Å，而沿[011]方向高度为～0.3Å的突起，彼此相隔为～2.8Å。所观测到的起伏的振幅，与用硬球散射模型从氦散射实验中得到的数据进行了对比。Li 的离子半径为 0.68Å，F^-为 1.33Å。假定半径为 1.5Å的氧原子处于 SiO_2 悬臂的尖端，如图 11-120(b)所示，则所观测到的起伏与硬球模型总体是相符的。在这一图像中，F^-离子对起伏的贡献可以忽略，所以像几乎完全代表着表面上的 Li 离子。

11.3.1.3 *金属*

第一次用 AFM 获得的金原子的原子分辨像是用蒸发在云母上的金膜实现的(Manne 等，1990)。该项工作证实，在空气中扫描和在液体中扫描，在施加成像力上存在

着差别。图 11-121 展示了金在空气中用 10^{-7}N 的力，和在水中用～3×10^{-9}N 的力而成的 $45\times45\,Å^2$ 的经过处理的像。两种情况都证明，可以获得原子分辨；但在空气中，需要较高的成像力，以克服来自水和/或碳氢化物污染表面而产生的作用于针尖的透镜力。

• p. 126 •

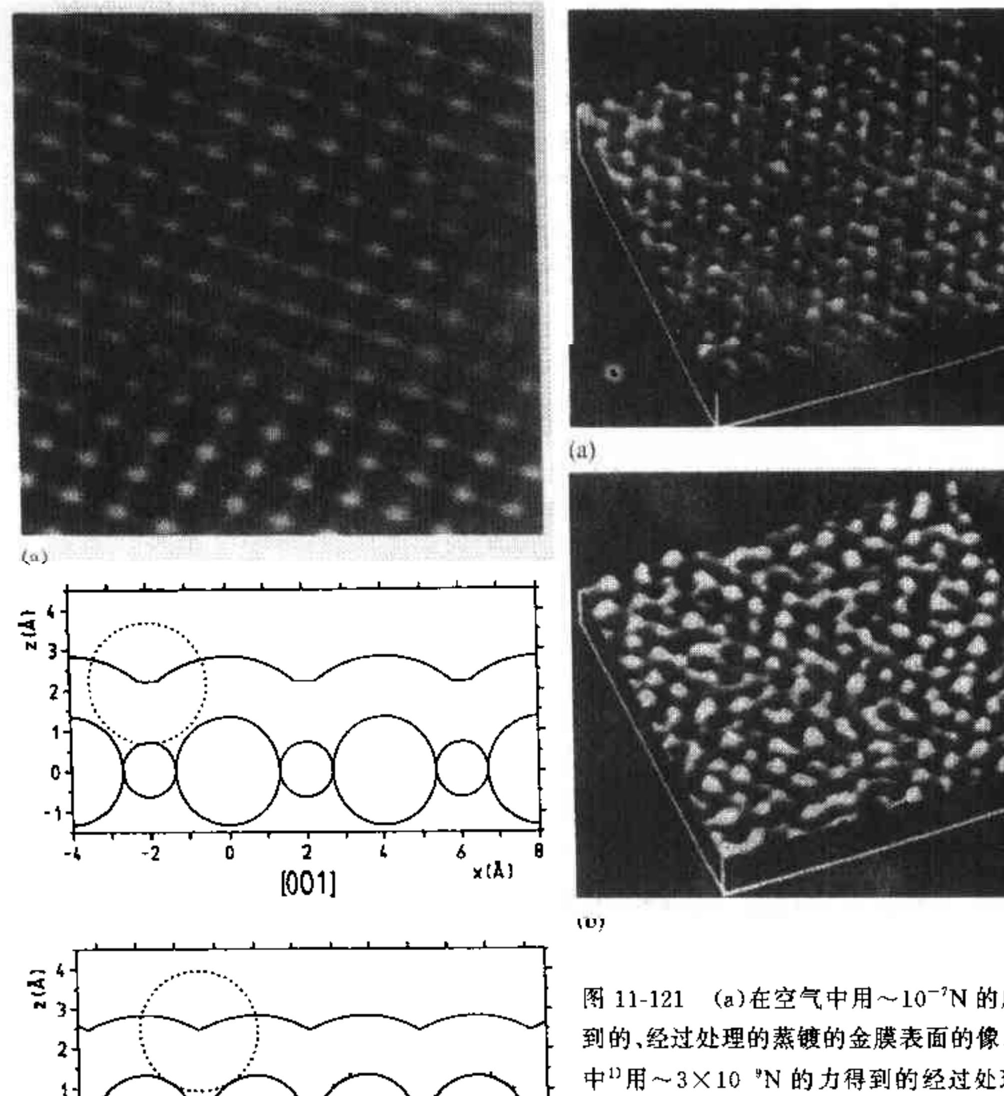


图 11-120 (a)LiF(100)表面的 28Å×28Å 像；(b)对针尖的原子突起(图中虚线所示)和表面的接触采用硬球模型时，沿[001]和[011]两个方向进行扫描的模拟，表面用 Li 和 F 的离子半径画出的球代表(Meyer 等，1991)

图 11-121 (a)在空气中用～10^{-7}N 的成像力得到的、经过处理的蒸镀的金膜表面的像；(b)在水中[1]用～3×10^{-9}N 的力得到的经过处理的蒸镀的金膜表面的像(Manne 等，1990)

为了证实此种效应，对针尖和试样之间相互吸引的范德瓦耳斯力和表面张力进行了定量的测定(Manne 等，1990)。他们通过实验，比较了当针尖接近、接触、以及从解理的云母的表面上离开时，在空气和水的环境下，悬臂的偏转与针尖至表面的垂直间距的函数关系。他们发现，在空气中，上述循环存在着

1) 此处原文误为 air(空气)。——译者注

显著的滞后现象，并在力达 10^{-7}N 范围断开；而在水中，由于在液体环境下针尖上的表面张力减小，断开出现在力达 10^{-9}N 的范围。

AFM 具有的多方面的成像的本领，也像 STM 一样，提供了类似的许多好处。在液-气和液-固界面处，偏转对力梯度的反响，提供了精确测量液膜厚度的方法(Weisenhorn 等，1991)。在液体中，用较小的力成像，对研究吸附在不同衬底上的生物分子特别有利。此外，使用非导电的针尖，使得随后发生的电化学反应，不会像 STM 的情况那样，受到针尖的影响。

11.3.1.4　薄膜

用 AFM 对薄膜成像，对在不同的处理过程中和生长条件下的膜的结构和原子的有序情况，提供了一种估计的方法。从真空中移出后，又曝露在空气中的反应性膜的像，预计将显示出污染。而在能够去除污染的反应性溶液中成像，可以提供化学清洗后的表面结构信息。对淀积在解理的云母衬底上的 Bi 膜进行了 AFM 研究。在 0.01M HCl 溶液中获得的 Bi 膜像表明，在去掉氧的吸附层后，展示出 Bi(111)点阵，如图 11-122 所示。



图 11-122　在 0.01M HCl 水溶液中获得的、淀积在云母上的 Bi(111)膜的 116×116Å^2 像(weisenhorn 等，1991)

p.127・

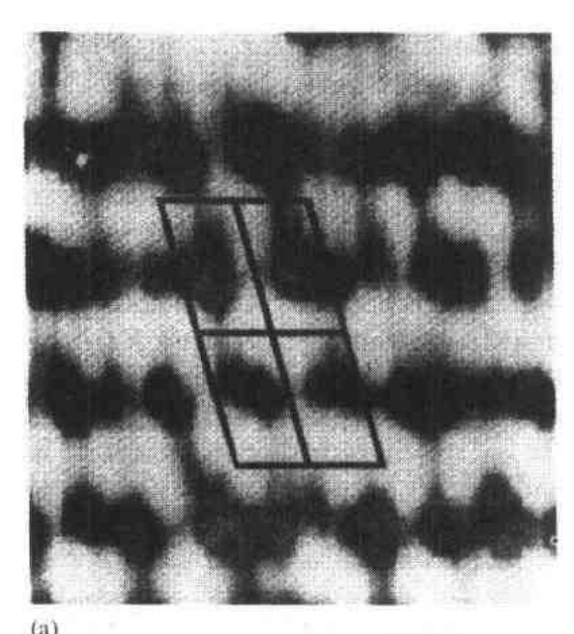
Buckyball 或 fullerenes(C_{60})，是一类新型的，并在新近激发了人们极大兴趣的材料。它们的一系列物理性质尚在研究之中，其体结构和表面结构尤其重要。虽然已有报道，其体结构为面心立方(f.c.c.)，厚的 fullerene 膜的表面结构并不一定是体结构的截断。在 Snyder 等人的研究中(Snyder 等，1991)，在真空中生长在 CaF_2(111)上的 1500Å 厚的 fullerene 膜，在空气中用～10nN 力成像，如图 123 所示。上述研究证实，这种材料确实形成了 f.c.c.结构。有趣的是，其热力学稳定的表面具有(311)取向，而不是基于表面能为极小而假定的(111)。根据上述测量提出，允许这些独特的分子自由转动，以及开放表面允许的、附加的无序所导致的熵的增加，可能使(311)相对于(111)，有更低的表面自由能。

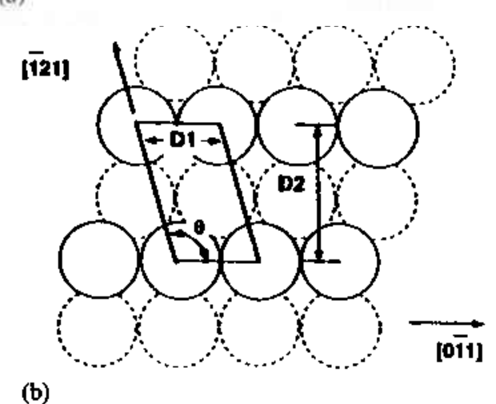
11.3.1.5　聚合物表面和聚合物衬底上的金属膜

・p.128・

聚合物薄膜，特别是聚酰亚胺，在尖端微电子器件的制造和组装上，有着很重要的应用。Langmuir-Blodgett 和旋转涂镀技术以及蒸汽相的淀积，都可用来在不同的衬底上淀积单层和多层聚合物膜。需要提出讨论的问题是：淀积的过程和塑化，与衬底表面的化学键合，膜的稳定性和完整性，膜表面的反应性，金属层在膜上的淀积和化学键合等。AFM

像确立了膜的均匀性及形貌以及金属吸附层的结构。新近的工作(Unertl 等,1991)表明,聚酰亚胺膜相当软,AFM 尖与膜的相互作用强到足以使表面成为“耕地”状。这种犁耕作用可以利用来以低至 20nN 的力在表面上画线。如图 11-124 所示,新鲜的聚酰亚胺膜在成像力为零时的宽扫描像,显示出相当好的均匀性,其均方根(rms)粗糙度处于 10—75 Å 范围。在聚酰亚胺上蒸镀的金膜的像令人特别感兴趣。蒸一层金,由于与膜表面的非均匀润湿以及金岛的形成,表面的粗糙度增加。金将降低针尖犁耕表面的能力。金的进一步淀积,并不会增加表面粗糙度;但随着更多的表面被金覆盖,观察到了较小的金的晶粒。


(a)



(b)

图 11-123 (a) fullerene 薄膜表面的像显示出曝露的(311)平面。像中画出了四个单胞,由此推出表面结构;(b)为结构示意图(Snyder 等,1991)

图 11-124 (a)清洁的 PMDA-ODA(聚复苯氧苯基苯均亚胺)膜的 AFM 像;(b)镀 3 Å 厚的超薄金膜后的 PMDA-ODA 表面的 AFM 像;(c)镀 50 Å 厚金膜的 PMDA-ODA 的像(Unertl 等,1991)

11.3.1.6 生物分子

因为生物分子的结构问题是如此重要,对模型化的有机层和天然的生物材料两者进行研究,都是有用的。在这类研究中,为了实现在生理条件下的研究,以及为了在实验中减

少成像力，以防止针尖引起的膜的损伤，例如将衬底上的生物材料犁耕或刮耙等，在溶液中进行成像是有益的。

作为研究生物膜结构的模型系统，对含水的双肉豆寇脂-磷脂酰乙醇胺(DMPE)的双层膜进行了研究(Zasadzinksi 等，1991)，这一研究是了解蛋白质的结构及其组织方式的基础。DMPE 层是用 Langmuir-Blodgett 技术在云母衬底上制备的。显示在图 11-125 中的 AFM 像，是在 1 10nN 下获得的，它揭示出，这些结构彼此分开约 0.7nm，沿着结构每隔 0.5nm 有一突起，该突起被辨认为是分子的主干。将所测得的面积(分子)(0.4nm²)，与其它互不依赖的测量结果进行比较，证明像代表着单个的分子。此外，还增加成像力，撕去有机膜，以使云母单独成像。仔细分析双层的结构表明，分子的组装是不完善的，存在着若干缺陷和空位。反复扫描，显示出轻微的损伤，并证实在室温下，在液体的环境中，发生了热运动。

• p. 129 •

在 AFM 的生物应用中，主要的努力集中在生物大分子的成像上。正如用 STM 研究这些系统一样，问题之一是如何将大分子妥当地固定在衬底上，以使它不会由于探测而移动。在云母或石墨上，通过膜与脂酸单层的共价结合，而制备了试样。在 AFM 的情形，这一点至关重要。在溶液中，例如在水或酒精中进行成像，可以使用最小的相互作用力，从而可以减轻膜的移动。在低温下运作，是又一种减轻或防止针尖导致膜的移动的方法。

曾经估计，利用 AFM 对脱氧核糖核酸(DNA)进行排序，可以比现有的技术快～100倍，并且可以集中研究蛋白质之间，例如大分子的某一特定位置的结合(Hansma 等，1991)。新近对室温下合成的，具有很大的带标记的基座的 DNA 进行的成像和排序的工作，证实了 AFM 确实具有识别正常的和带标记的核苷酸基座的本领(Hansma 等，1991)。图 11-126 显示了在水中获得的一个单一绞合的 25 链节的 DNA 的像。在第 22 号位置上的长带，是一标记基座(荧光素)；利用自然基座的范德瓦耳斯剖面的分子模拟，对在更高放大倍数下看到的第 24 号和第 25 号带，业已辨明是胸腺嘧啶和腺嘌呤。虽然此类工作尚处于它的幼年，可以预计，随着试样制备的改进和仪器的发展，在将来定能满足临床和研

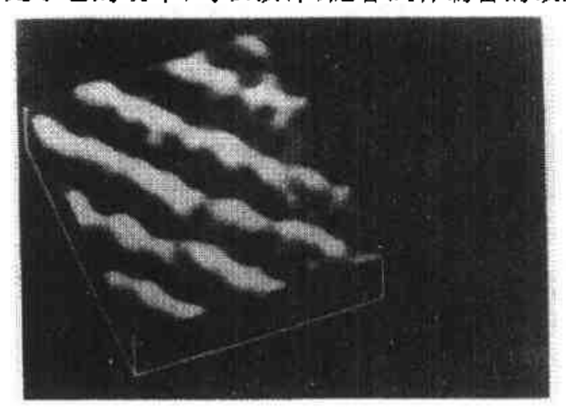


图 11-125 用 Langmuir-Blodgett 技术淀积的 DMPE 双层的极性区的 AFM 像。可看出像中的列间隔 0.7—0.9nm。沿着列每隔～0.5nm 的调幅，归因于单个的 DMPE 分子的主干(Zasadzinski 等，1991)

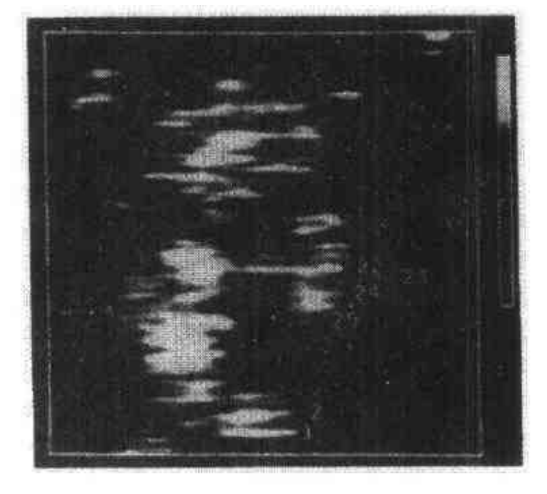


图 11-126 在水中成像的合成的 25-链节 DNA 大分子的 9.5×9.5nm² 像。数字标记表明，沿着链可辨认出不同的基座(Hansma 等，1991)

究两方面的要求。

11.3.1.7 生物分子的实时吸附动力学

• p.130 •

当在溶液中的有机分子与表面相互作用时，进行反复扫描，可能提供吸附动力学的实时图像，并获得有关自组合和有序化的机制的证据。曾研究过在磷酸酯缓冲的含盐水溶液中，18μg/ml 的免疫球蛋白 G[4－4－10IgF$_2$(κ)]吸附在云母表面的过程。出现了近似地一层接一层的生长情形，每一层都以连续生长的集合体而形成，如图 11-127 所示。孤立的分子很容易脱附，因此，侧向之间的相互作用对于迫使其形成稳定的层是很重要的。

11.3.2 纳米尺度表面力

材料的弹性-塑性行为和硬度，一般以它对施加的力产生的形变来量度。通过探测微痕以获得此类信息，已经运用了多年。由于存在着对具有相当小的尺度的结构、以增大的力的灵敏度进行探测的需要，人们一直在努力进一步限制施加测量力的面积。商业上可以提供的纳米压痕计(nanoindenter)，能以 300nN 的灵敏度去分辨力，并具有 0.4nm 的深度分辨，代表着朝满足上述标准和要求而前进了一步。

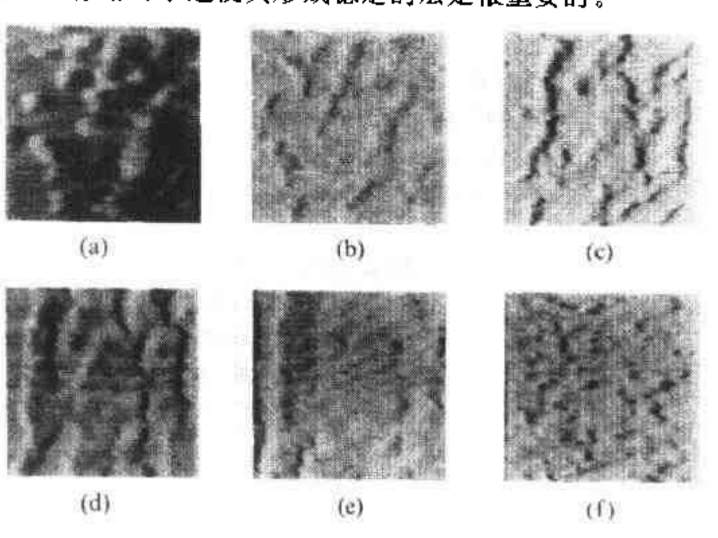


图 11-127 在云母上免疫球蛋白的吸附顺序像。在(c)和(d)之间形成了一个单层，此后第二层开始形成。这一连续过程总共费时～40min(Lin 等，1990)

AFM 优于上述纳米压痕计，在性能上提供了若干数量级的改善。它不仅表现在对相互排斥的接触力的极优异的测定性能上(力的分辨为 1nN，深度分辨为 0.02nm)，而且也表现在类似表面力仪(Israelachvili 和 Adams，1978)的应用上。既然局域在纳米尺度范围的引力和斥力都可以探测，则对针尖未接触试样前，它与试样之间的范德瓦耳斯吸引而导致的探针出现负的载荷而引发的力，以及接触发生后，随之产生的粘附力，均可进行研究。Burnham 和 Colton 的工作首次证实了 AFM 作为纳米压痕计的应用，并测量了针尖接触表面时，以及在表面附近时的表面力(Burnham 和 Colton，1989；Burnham 等，1990)。图 11-117(a)所描绘的仪器，显示了硬的钨尖可用于压痕。

• p.131 •

在压痕过程中接触的状态，可以用反映加载与侵入深度关系的加载曲线描述。原则上，加载力与悬臂偏转(ΔD)成正比。侵入深度为($\Delta z-\Delta D$)，此处 Δz 为 z-向压电晶片的位移。预计加载曲线的特征将处于两个极端之间——一种为理想的弹性材料的特征，即加载与卸载走同一曲线；另一种为理想的范性材料的特征，这种材料的形变是不可逆的，加载和卸载曲线构成滞后回线。纳米压痕≤100nm 时，弹性与范性材料的加载-卸载曲线的对

比，如图 11-128(a，b)所示。图 11-128(c，d)展示了橡胶和石墨的加载曲线，从中可以看到弹性类型的响应，而金的加载曲线显示了范性响应。石墨在接近零载荷时，有一很小的滞后回线，它来源于下面要讨论的粘附力。

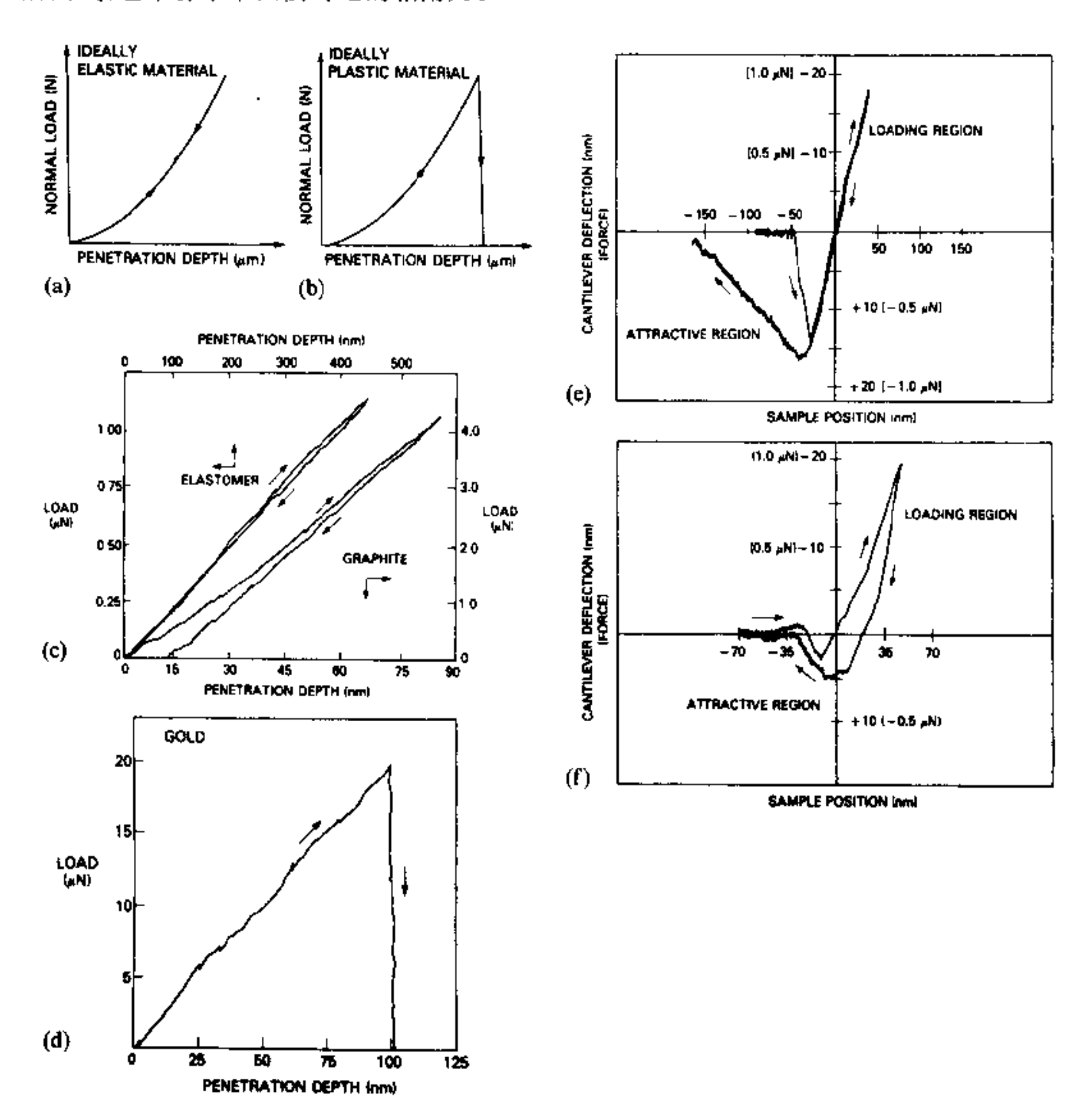


图 11-128　预计的加载曲线：(a)理想的弹性材料；(b)理想的范性材料；(c)橡胶和石墨的实验加载曲线；(d)金箔的实验加载曲线，显示范性行为；(e)钨尖与石墨之间的表面力的相互作用；(f)钨尖与金箔之间的表面力的相互作用(Burnham 和 Colton，1989)

· p. 132 ·

虽然上述 AFM 纳米压痕研究所涉及的力处于 μN 范围，而压痕的尺寸处于 100nm 范围，图 11-128(e，f)展示了进一步利用 AFM 的灵敏度的一个优秀的实例。此处，注意的焦点是极小载荷下力的测量，其数据提供了力或悬臂的偏转，与探针位置的关系。对于石墨表面，针尖在接触表面前，突然跃向表面，它表明由于范德瓦耳斯相互作用，针尖与表面之间存在着～100nN 数量级的相互吸引力。这一吸引力在～1nm 之内起作用，直到针尖

感知到斥力。针尖接触表面后，再脱离接触时，需要附加力表明，存在着粘附。在此情况下，针尖滑出时将伴随着吸引力的线性减少。对于金，针尖既可滑入，又可滑出。为了说明使用不同尺寸的针尖以及不同的载荷所观察到的结果，也为了说明四种可能的状态—— 跃入/滑出，跃入/跃出，滑入/跃出，滑入/滑出，提出了一个简单的模型。上述过程，反映了石墨和金在表面能上的差别。考虑了整个测量系统的势能图，可以对这些过程进行模拟。悬臂弹簧的势遵循胡克定律，改变针尖-表面相互作用的参数可提供引力和斥力。由范德瓦耳斯力导致的强相互作用，引起针尖跃入表面；而较弱的相互作用，导致滑入。在离开过程中，形变和粘附力要求施加更大的力，才能使针尖从表面上移出。

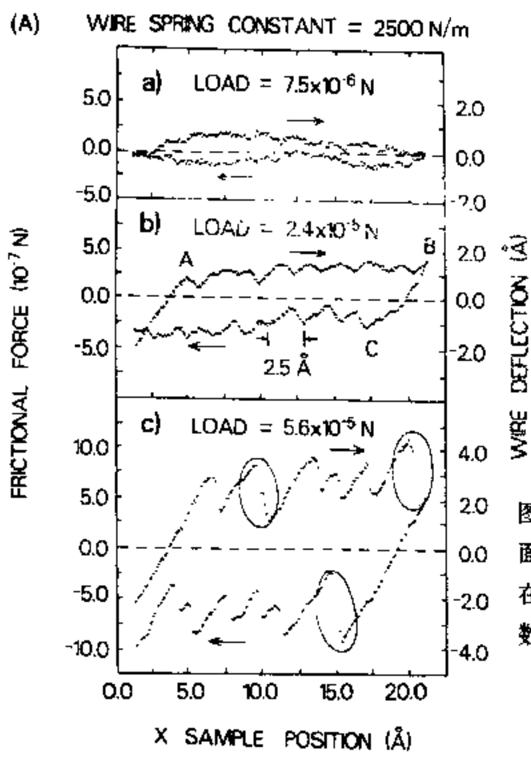
正如我们已经提到过的，AFM 和 STM 成像中的一个重要推断就是表面力在其中起了作用。例如，曾利用弹性形变来解释石墨像中的异常起伏。此外，有人估计，在零载荷下，表面力将在针尖之下产生压力，对 PTFE(聚四氟乙烯)，这个压力具有 4MPa 的量级，而对 Al_2O_3，有 300MPa 量级。这一压力，与摩擦试验中所涉及的力相差无几。此外，在非接触表面力像中的形貌信息，必须进行互不依赖的独立分析。

11.3.3 纳米摩擦学*

纳米摩擦学是一个非常有意义的课题，因为它提出和考虑的问题，是关于摩擦以及作为润滑剂的薄膜，在减少接触物体之间的摩擦力中所起作用的微观根源问题。通过测量在石墨表面上进行扫描的、加载的 AFM 针尖的横向偏转，以观察摩擦的原子尺度的特点，是探测这种微观摩擦力根源的第一步(Mate 等，1987)。在构造这类仪器时，干涉仪被用来测量针尖在两个正交方向上的运动。由于针尖是一端弯曲的钨丝，所以能测出两个正交方向的偏转。此后，这一构型被不断改进而发展成为灵敏的二维电容探针(Neubauer 等，1990)，用于纳米摩擦学的研究，以及用于接触和非接触的成像等。

· p. 133 ·

图 11-129 显示了在三种不同的垂直载荷力之下；针尖的侧向偏转(侧向力)，与试样位置的关系。注意载荷为 2.4×10^{-5}N 的情形。显然，摩擦力有两个分量，一个为保持不变的偏离，另一个为振荡部分，振荡的周期具有石墨点阵间距的量级。不变部分，可以看作经典的非保守的摩擦力，它近乎线性地随着加载而变化，其变化的斜率，即经典的摩擦系数；在摩擦过程中，通过产生声子或通过其它阻尼机制，消耗了能量。不变部分对线性的偏离，归因于接触处的范性形变。特别令人感兴趣的是振荡部分，因为它描绘了随着针尖跨越表面扫描而产生的粘着-滑离运动。这一运动，还涉及到随着针尖通过起伏不平的表面发生弹性形变而产生的保守力。在加载的扫描中，针尖反复地在表面的周期势井处被捕获，直到弹簧产生的力与捕获力相等，针尖被松绑而滑入下一个起伏。能够观察到这种原子尺度的特征是特别令人惊奇的结果，这是因为，曾估计针尖的半径为～3000Å，而载荷之大，预计会有显著的形变。虽然针尖表面上原子的起伏不平，将减少有效的接触面积，但原子的排列或原子的起伏不平是混乱分布的，不应预期会产生周期性的特征。为了解释上述观察结果，曾经提出，伴随着针尖的起伏不平与表面的起伏不平之间的相互作用，产生了一种局域化的周期力分量。它的值，必定显著地大于由面积标度的力的非保守部分。此外，针尖也可能被膜支撑，这样的针尖，只允许单个的微尖与表面作用，和提供摩擦力。图 11-129(B)给出了石墨的二维像，它显示了摩擦力(x-偏转)与位置的关系。



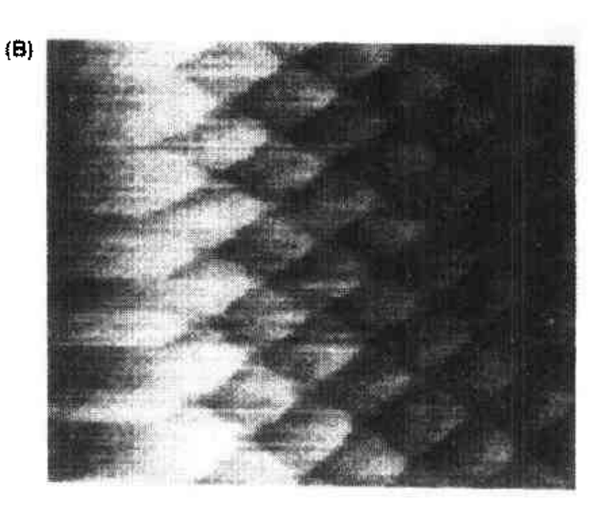


图 11-129 (A)在三种不同的载荷下,钨尖与石墨表面相互作用所产生的摩擦力,与试样位置的关系。(B)在 5.6×10^{-5}的载荷下,x-方向的摩擦力与 x 和 y 的函数关系(Mate 等,1987)

11.3.4 非接触成像

11.3.4.1 范德瓦耳斯力

• p. 134 •

在首次证实的非接触成像中,对刻槽的 Si 表面和部分涂光阻材料的 Si 表面,以恒力梯度模式取剖面图(Martin 等,1987)。在针尖与试样相距为~100 Å 的距离内,由于范德瓦耳斯吸引产生相互作用,提供了一种横向分辨>100 Å 的、对表面进行剖面分析的方法。图 11-130(a)显示了 Si 晶片上相隔~2μm 的槽的像。值得重视的是,范德瓦耳斯相互作用依赖于材料,所以在恒力梯度像中,像的衬度,不仅来自表面形貌,而且与针尖是否开始与表面的另一部分相互作用有关。这一点可以从 Si 与光阻材料之间连接处的像得到证实,如图 11-130(b)所示。

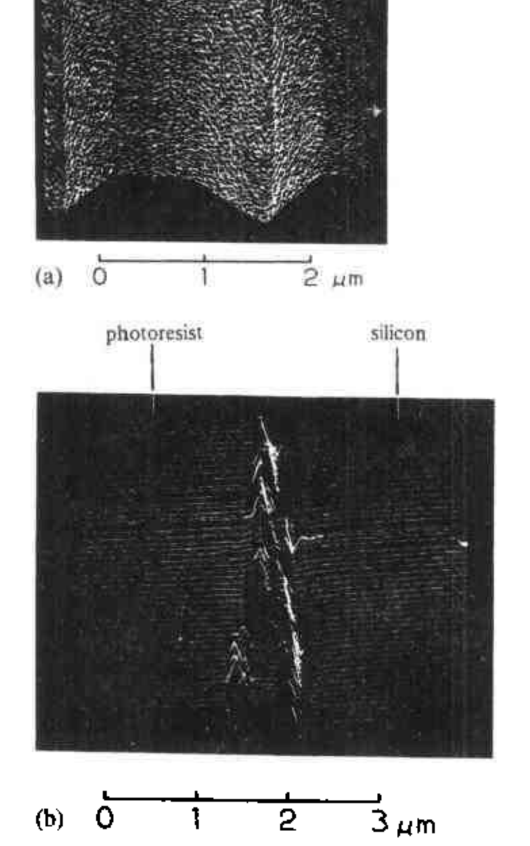


图 11-130 (a)带槽的 Si 片的恒力梯度像;(b)部分被光阻材料覆盖的 Si 片的恒力梯度剖面(Martin 等,1987)

11.3.4.2 静电力

• p. 135 •

用 AFM 可以测量绝缘材料表面电荷的空

间分布(Terris 等,1990)。用这种方法,表面接触生电或摩擦生电(Stern 等,1988;Terris 等,1989;Terris 等,1990),以及表面的铁电畴(Saurenbach 和 Terris,1990)的微观的空间细节,都可以通过由静电电荷或极性电荷产生的成像力而得到。电荷力显微术已经证实,在接地的针尖和试样(PMMA,蓝宝石,等等)之间,由感应放电而淀积的表面电荷的分布,可以用一个距离表面 10—100nm 处的振动针尖,以≤0.2μm 的横向分辨而成像。所涉及的相互作用力,来自表面电荷与针尖上感应产生的像电荷之间的相互作用。针尖也会对试样背面的(均匀的)电荷分布有反应,这是由于这种分布改变了它的电势以及范德瓦耳斯力。作为试样-针尖间距函数的范德瓦耳斯力的衰减,显著地快于静电力,从面可以忽略。图 11-131(A)中提供了在~1h 之内得到的一系列恒力梯度像。在试样偏压不同时,表

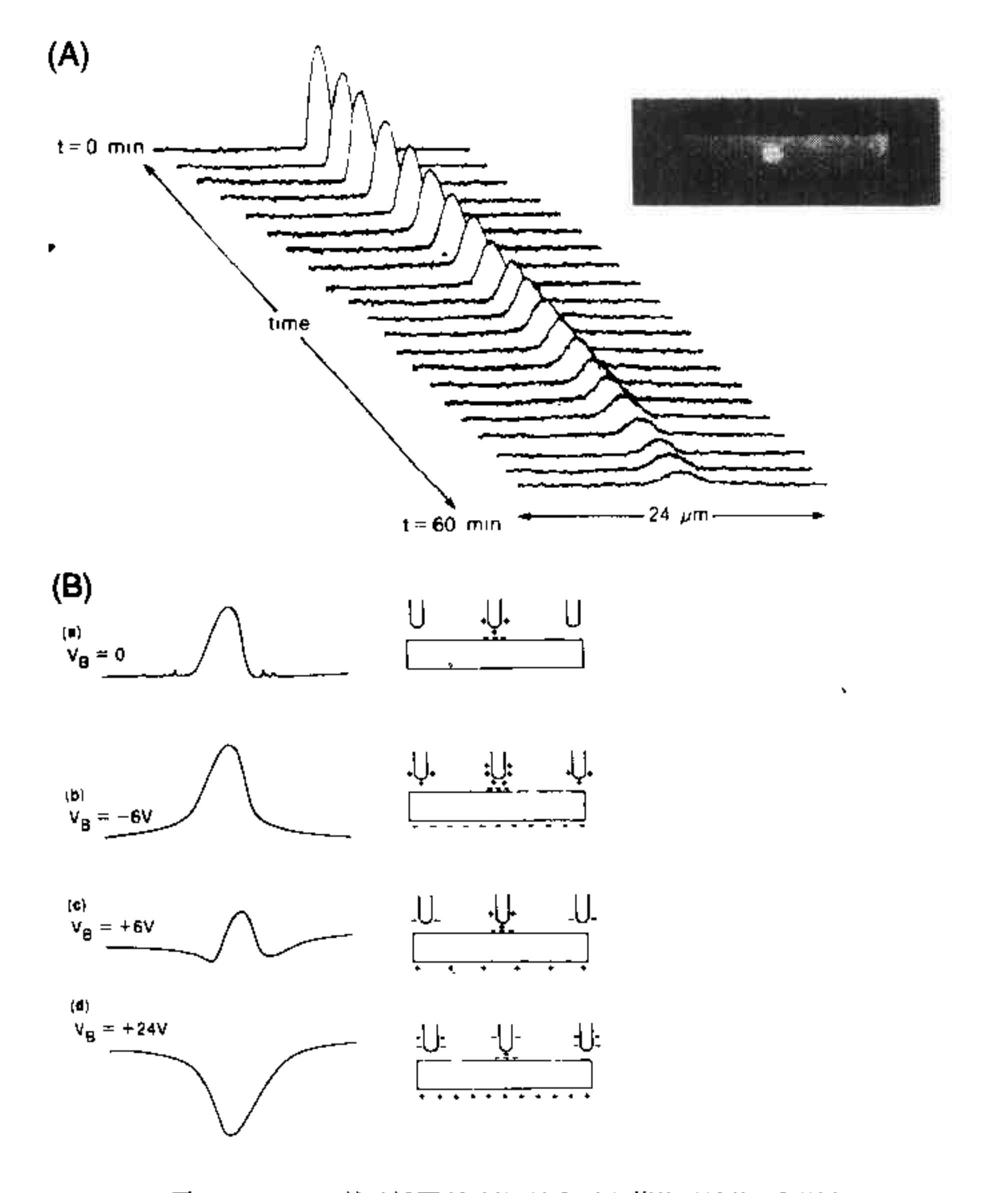


图 11-131 (A)越过插图所示的、淀积了电荷的区域的、系列恒力梯度轮廓图,它展示了电荷的消散(Stern 等,1988);(B)不同偏压下的恒力梯度轮廓图及电荷分布示意图(Terris 等,1990)



图 11-132　在聚碳酸酯表面上五个淀积电荷区域的像，白色区表示带正电区，黑色区代表带负电区(Terris 等，1989)

面电荷的像剖面改变，如图 11-131(B)所示。它证明了交互作用的静电性质，因而不能把像归因于表面形貌。取这样一系列的像(图 11-131(B))，或直接调整试样偏压，可以得知电荷的符号(Terris 等，1989)。在图 11-131(A)中，可以看到电荷衰减并在空间展宽；电荷在表面上的再分布，比宏观观察到的快得多，这是空间分辨提供的独特信息。此外，在聚碳酸酯和 PMMA 的接触生电中发现，两种符号的电荷可以同时淀积，如图 11-132 中对聚碳酸酯所显示的那样(Terris 等，1989)。这一新的观察结果尚未得到完全的解释，也可能是由于电荷迁移的方式。然而，这一结果表明，宏观测量所得到的，可能是两种符号电荷分布之间的平衡。估计了这种共振增强技术的最大灵敏度，它大约为三个电子电荷，即 3e(Terris 等，1989)。

11.3.4.3　*磁力*

磁的微结构是一个重要的材料问题，它的用处涉及到从对微观磁畴之间相互作用的基本理解，扩展到对高密度信息储存材料的改进等广阔领域。永磁的或诱发磁化的针尖与磁性材料表面的相互作用，可以用非接触模式运作的 AFM 成像。硬磁和软磁材料二者均可成像。

• p. 136 •

在证实磁力显微镜的可行性的最初的实验中，用两种模式获得了薄膜记录磁头的像，即让 AC 或 DC 电流通过磁头，分别测量其动力和静力磁场。通过模拟磁化，在针尖位于表面上～10nm 处时，极靴片能够以～100nm 的横向分辨成像。为了测量静磁场，测得了在两个方向上通 DC 电流的像[图 11-133(a,b)]。虽然由于针尖诱发磁化而产生净的相互吸引，对于一个方向的电流，左边的一极产生主要的吸引力，而对另一个方向的电流，右边的极起主导作用。其差别像[图 11-133(c)]显示的磁场图，确定了极靴片的边界。

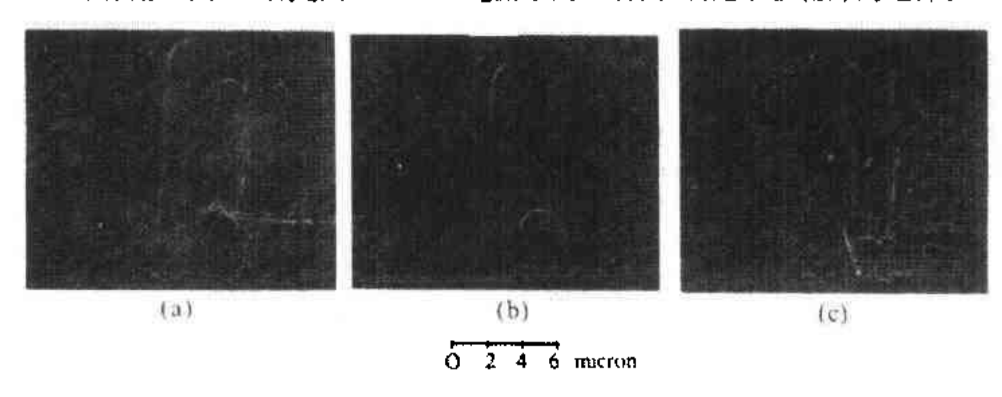


图 11-133　用电流(a)+10mA 和(b)−10mA 得到的薄膜记录磁头的磁力像；(c)为(a)与(b)之间的差别(Martin 和 Wickramasinghe，1987)

• p. 137 •

为了证实磁力显微术具有辨别磁畴壁结构的能力，测得了单晶铁须（Göddenhenrich 等，1990b）和永磁合金薄膜（Mamin 等，1989）的磁力像，在图 11-134 所示的 2.5μm 的永磁合金薄膜的恒力梯度像中，Bloch 壁表现为亮线或暗线，像中的畴结构与 Kerr 成像技术得到的可以相互比较。箭头所指处由亮线到暗线的位移，表明此处为一个可能的 Bloch 线的位置。在获得这些像时，在试样上施加偏压，以保证存在净的吸引力，而磁性针尖位于距离表面的～150nm 处。当针尖接近永磁合金薄膜表面 30nm 处时，像产生了畸变，表明当试样的矫顽力局部超出时，由于针尖诱发产生可逆的磁结构，畴壁在运动。

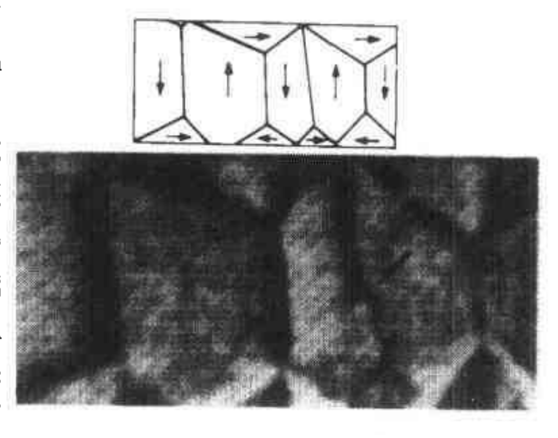


图 11-134　在永磁合金薄膜上的磁畴壁的磁场像。像中的亮线/暗线指示 Bloch 壁，箭头标明可能的 Bloch 线（Mamin 等，1989）

11.4　原子和原子簇的纳米尺度操纵

材料科学的一个最具挑战性的当代目标，是实现在原子水平上操纵原子。其目的在于制造出从微电子到生物工程这一广阔领域中有技术应用价值的高密度结构。高密度信息储存器件或平板印刷术微型化的极限，取决生产和利用原子尺度结构技术的发展。在这种水平上，STM 和 AFM 可以作为一种读/写装置，即信息可以通过扫描表面，以原子分辨读出；信息可以通过用针尖移动原子、或改变原子的磁性状态，面得到操纵；信息还可以通过在改变了的表面上进行扫描，再读出。众所周知，在 STM 的操作中，由于存在着难以控制的针尖事故，某种类型的表面改性可能发生。Abraham 等人通过机械形变，首先实现了在金表面的有控制地刻槽（Abraham 等，1986）。

原子尺度表面改性的控制，产生于对针尖-原子相互作用机制的探索和利用。它要求具有检索针尖的能力，使针尖能反复地成功地返回到表面上的同一地点。由于这个原因，便设想了一种纳米尺度的记忆元件。它利用针尖在表面上某一特定位置或区域，淀积、去除或迁移一个吸附原子（Quate，1991）。在这一操作中，以及在其它原子尺寸的“数据存储元件”中所含的信息，可以用扫描模式，由同一针尖读出。真正实现这一设想的前景，已在新近的 STM 研究中得到了展示；在那里，氙原子被移动到了所希望的地点；在超高真空和液氦温度下，随后又将一种“原子矩阵”图案成像（Eigler 和 Schweizer，1991）。在电子材料上，能实现直接的和间接的原子尺度结构的印刷术，是很有用的[1]。 在这方面，已经展示，利用 STM 针尖作为载具，可将 Si 原子和 Si 原子簇从衬底上的一处迁移到另一处（Lyo 和 Avouris，1991）。方法是在 STM 针尖上加一电压脉冲，将原子取走，并随后又淀积在表面上的另一处。除了表面与针尖之间材料的双向迁移外（Lyo 和 Avouris，1991），业已实现针尖导致化学吸附原子沿着表面的相互吸引，以及针尖诱发表面的化学改性。开拓上

1）　此处原文误将 is 印为 this，of 印为 ot。——译者注

述技术，使之成为常规操作，或实现在分子水平上操纵物质，乃是定位化学和生物化学的基础。

• p. 138 •

运动原子沿着表面越过势垒所涉及的力的数值，与针尖和试样之间转移原子所涉及的力的数值，是很不相同的，反之亦然(Eligler 和 Schweizer，1991)。因此，研究在表面上操纵原子或原子簇的机制，以及研究这样形成的结构的特有的应用，都要求对在此过程中所涉及的高度局域化的力的数值，以及它们与距离的依赖关系，提出新的物理概念。除了这项工作外，利用力显微镜，通过针尖与试样的直接接触，造成表面改性，可以看作是一个有待开发和利用的新的领域(Weisenhorn 等，1990)。开发和利用这些能力，为尖端材料技术的未来应用，开辟了许多可能性。

11.4.1 原子和原子簇在针尖和试样之间的转移

原子尺度表面改性的第一个实例，是 Becker 等人关于在 Ge(111)表面上创造了一些结构的报道(Becker 等，1990)。他们采用的方法是，让针尖保持在表面上某一位置的上方，将针尖-试样之间的偏压升高至－4.0V(电流为 20pA)，然后迅速地撤回针尖约 1Å。在这个过程之后，其表面像显示，表面上出现了宽约 8Å、高约 1Å的孤立的突起，如图 11-135 所示。如果针尖先前已与表面接触过，则上述过程出现的成功率较高，据此认为，这个过程实际上是先前针尖接触表面时捕获的 Ge 原子，再淀积到表面上。

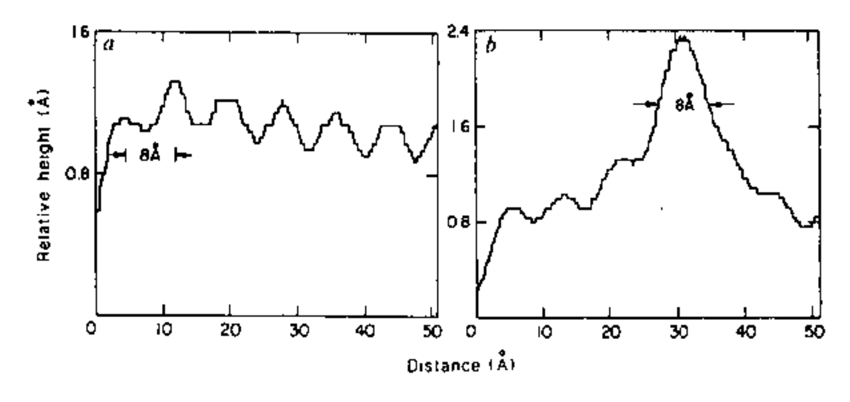
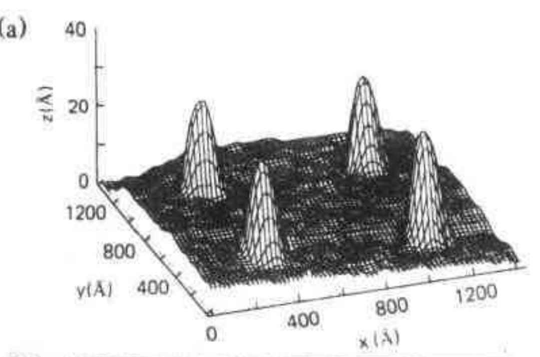


图 11-135 印痕出现前(左图)后(右图)表面高度扫描图(Becker 等，1987)

使 STM 针尖逼近表面，将降低场蒸发势垒的高度，这一效应实际上已成为在针尖和试样之间转移原子或原子簇的一种方法。证实原子转移的机制是场蒸发的必要条件是，对于淀积或移除物质，偏压都将存在一阈值。在 Becker 等人的工作(1990)之后，Mamin 等人在针尖-试样之间加脉冲式偏压，在一选定的位置证实，在淀积时，的确存在一个偏压阈值(Mamin 等，1990；Lyo 和 Avouris，1991)。

Mamin 等人利用场蒸发机制，用金尖作为金原子的源泉，在金表面上淀积了直径约 10nm、高约 2.5nm 的金点，如图 11-136 所示(Mamin 等，1990)。这一尺度已大大小于 100nm 的 Ga 线，该线是先前利用液态金属离子源的离子发射画出的(Bell 等，1988)。Mamin 等人的实验，证实了脉冲高度存在着阈值；低于此值，淀积的几率近于零；高于此值，淀积几率增加到接近于 1。对阈值电压与针尖-试样距离的依赖关系进行检查证实，存在着一个不变的间隙阻抗，为了克服这个阻抗，需要有～0.4V/Å的临界场。考虑这样一

个模型，其中淀积的发生经由了离化继之以场蒸发的过程，则可预言，对于孤立的针尖，需要有 2—7V/Å 的场；而对于金，已经测得其值为～3.5V/Å[1]。当两个电极互相逼近，以致原子的势垒开始重叠，而使蒸发的有效势垒降低时，临界场强将降低。即使在上述情况下，估计的临界场强仍为 1—3V/Å，仍然高于观测到的阈场值。尽管定量上的不一致仍然存在，偏压阈值的出现仍为场蒸发机制驱动物质转移提供了证据。



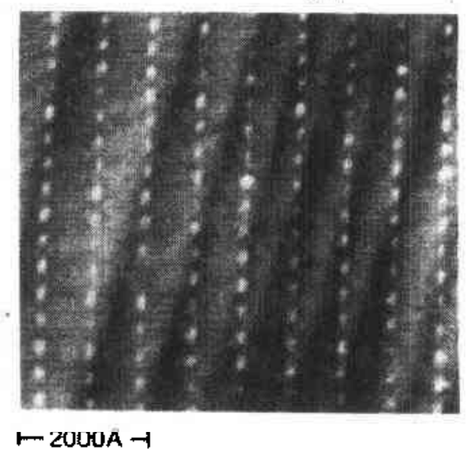


图 11-136 (a)在金尖和金试样之间加一脉冲电压造成的金山；(b)在带台阶的金表面上形成的金山列(Mamin 等，1990)

• p. 139 •

不仅从针尖到试样可能发生场蒸发，通过场蒸发过程，从试样向针尖转移物质，也是可能的，这种现象最近已得到证实。其中特别要提到的是 Lyo 和 Avouris 在 Si(111)表面上操纵 Si 原子和 Si 原子簇(Lyo 和 Avouris，1991)的工作。他们以一种可以控制的方式，将材料从衬底转移到针尖，然后再淀积在表面的另一地方。将针尖安放在离表面～3Å处之后，在针尖上加＋3V 脉冲，通过场蒸发使 Si 原子或 Si 原子簇从表面移除，之后转移到针尖上。他们发现，当针尖愈逼近表面，和电压脉冲的振幅愈小时，被移除的 Si 的量愈少。例如，图 11-137 显示了单个 Si 原子的移除和再淀积，此时针尖-试样距离为～5Å[2]，脉冲为 1V。根据电流-针尖位移曲线，人们认为，在转移过程中，Si 原子很可能是停留在针尖顶上。在考虑材料的转移机制时，特别是在距离很小的情况下，必须考虑到由于有很大的局部电流密度面导致的半导体共价键的改性，并因此影响到 Si 原子与钨尖之间的化学交互作用，以及产生力学效应等。应当指出，虽然机械的力学接触会扰动表面，但它不可能像脉冲场过程那样，用来控制材料的转移。

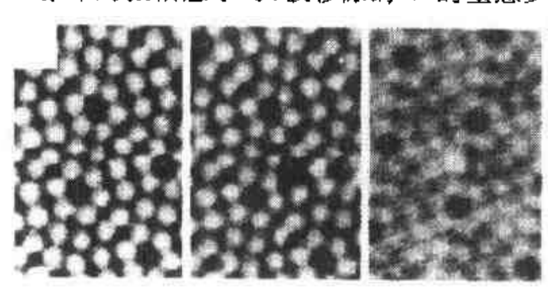


图 11-137 单个 Si 原子在 Si(111)表面上被移除和再淀积的情形；左图，加脉冲前；中图，加脉冲电压后；右图，再淀积后(Lyo 和 Avouris，1991)

11.4.2 针尖诱发的原子在表面上的横向运动

• p. 140 •

原子横向运动要克服的势垒，一般低于原子垂直运动或移除原子所要克服的势垒。为

1) 此值与下文矛盾，疑为～0.35V/Å。——译者注。
2) 此值与上文矛盾，疑为 0.5Å。——译者注

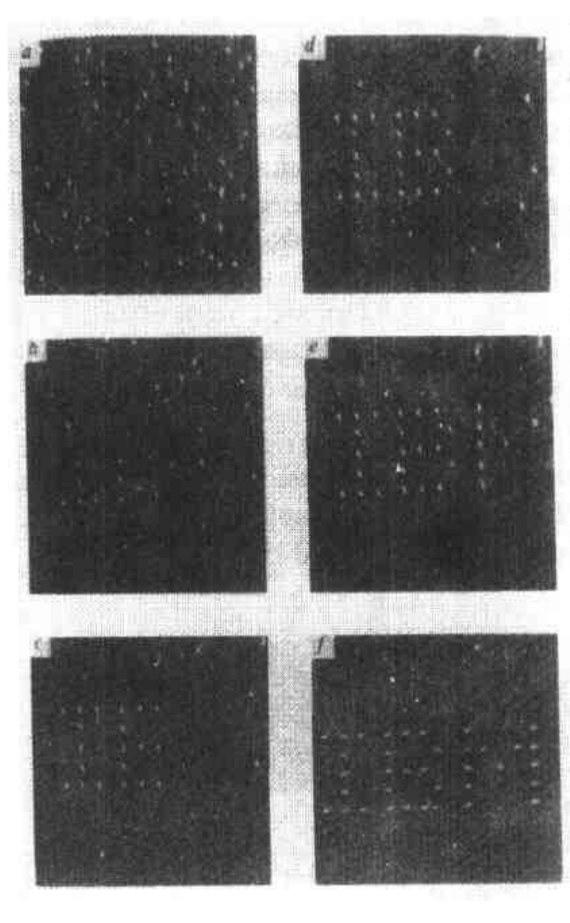


图 11-138　在 Ni(110)表面上氙原子列图形在构造过程中的顺序 STM 像(Eigler 和 Schweizer,1990)

了利用 STM 针尖在表面上移动原子，可以设想，会有两类针尖-原子相互作用——范德瓦耳斯力或静电力。最近，Eigler 和 Schweizer 显示了在 Ni(110)表面上的氙原子的精确位置，并对针尖与原子之间的横向相互吸引进行了初步试验，如图 11-138 所示(Eigler 和 Schweizer,1990)。氙通过物理吸附结合于表面，所以实验必须在低温下进行。在 Eigler 和 Schweizer 的实验中，STM 和安装了 STM 的真空室，都直接用液氦冷却。这种安排的好处是，系统处于热平衡状态后，非常稳定；而系统的所有表面均处于深冷状态所创造的高真空，使得试样表面可在数周之内保持清洁。利用针尖与原子的横向相互吸引使氙原子定位，涉及以下一些步骤：(1)将 Ni 表面曝露于氙气中；(2)将针尖置子物理吸附的氙原子顶部上方，针尖下降时，通过增加隧道电流面增加吸引力；(3)将针尖/原子结合体，移动到预定位置；(4)通过减小隧道电流，针尖与原子脱离，随后进行成像，以确定上述操作是否成功。已经注意到，以这样小的偏压而对像氙这样的壳层充满的原子成像的能力是独一无二的。这是因为，Xe 的 6s 能级共振，恰好发生在衬底的费米能级附近(Eigler 等,1991b)。在上述实验中，成像和移动原子，两者都可以在针尖偏压为 10mV 时实现，虽然较高的偏压可增加相互作用的距离。移动 Xe 原子的能力，与原子的极性无关。这一事实表明范德瓦耳斯吸引是原子操纵中的运作机制。人们还发现，Xe 原子之间的密堆的距离是固定的，它反映着封闭壳层原子的固有性质，因此不可能获得密度更高的人造结构。

· p. 141 ·

低温下对物理吸附原子的研究，为了解原子操纵的机制，提供了大量基本的信息。然而，低温操作在实验上受到了限制。室温下对化学吸附系统的原子的操纵，是对此类工作的大有希望的开拓。由于化学吸附原子与表面有更强的相互作用，局部操纵可以更容易形成人造的有序结构，而且，形成以后也不需要像通常的情况那样，通过退火达到热平衡。Whitman 等(1991c)证实，对位于吸附在 GaAs(110)表面上的 Cs 原子的亚单层之上的 STM 针尖加一脉冲，Cs 原子可以通过场诱发的扩散进行横向重排。Cs/GaAs(110)系统之所以特别令人感兴趣，是因为已经发现，在如此低的覆盖度之下，Cs 原子沿着[1$\bar{1}$0]方向形成了各种不同的一维结构(First 等,1991a)，而在更高的覆盖度之下，形成了其它二维结构(Whitman 等,1991a)。形成一维平衡结构的事实，与 GaAs(110)表面结构的各向异性是相容的。随着 Cs 原子在表面上的散布，对针尖加中等强度的脉冲偏压发现，Cs 原子各

向异性地吸附于针尖附近，并在针尖附近的局部区域形成新链，如图 11-139 所示。更大的脉冲导致 Cs 原子围绕着针尖聚集成丘。在其它的脉冲条件下产生了一些在处于热平衡状态之下的 Cs/GaAs(110)界面上从来没有见到过的有序结构。脉冲宽度和脉冲振幅的影响，在针尖附近的区域更大；这一事实意味着，存在着场诱发的扩散过程。由针尖导致场在空间的变化而产生势梯度或力，这种力在水平和垂直两个方向均为指向针尖的相互吸引。据估计，Cs 原子在半导体表面上的极化率，大大高于在金属表面上的极化率。然而，考虑到金属表面上有较小的表面势起伏，对于 Cs/金属系统，场诱发的扩散也是可以利用的。

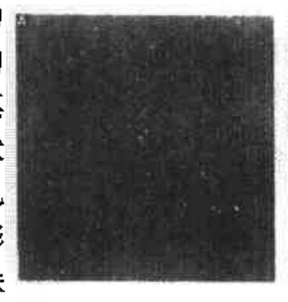



图 11-139 吸附于 GaAs(110)表面的 Cs 原子的 STM 像。(A)和(B)分别表示试样加脉冲偏压前和后。针尖处于成像区域的中央(Whitman 等，1991c)

11.4.3 针尖诱导的局部电子激发脱附导致的纳米尺度改性

• p. 142 •

最近，已在真空中(Becker 等，1990)和空气中(Dagata 等，1990)对化学钝化产生的 Si(111)：H-1×1 表面，实现了纳米尺度改性。先前业已确定，放入溶液前，在 Si(111)表面上淀积一层原子氢，使该表面的悬键饱和，则 Si(111)在溶液中表现出完全无反应性(Higashi 等，1990)。甚至比这更早就已经证实，在真空中，可用砷钝化 Si(111)和 Ge(111)表面(Bringans 等，1985；Olmstead 等，1986)。经过 H 钝化的表面，是迄今观察到的最理想的平坦表面之一(Higashi 等，1990)。Becker 等(Becker 等，1990)令人信服地证明，利用 STM，以场发射模式，使得在针尖之下的一个局部区域，通过电子激发面导致 H 脱附，转变成了清洁的 Si(111)-2×1 表面。用 STS 测量钝化的表面区域显示，不存在表面态；而 2×1 区域的谱显示出先前已经确定的 Si(111)-2×1 表面态谱(Stroscio 等，1986)。这一结果，在两个方面都是重要的。首先，它表明，在 1×1：H 表面和 2×1π-键合的链结构之间，存在着很低的激活势垒。其次，局域化的场发射诱发的脱附过程，呈现出对能量的依赖，从面表明，H 的脱附过程，经历了激发至未被占据的 σ^* 能级(～8eV 的动能)，其效率为～3×10^{-8}。谱的空间分辨，取决于装置的几何因素，即与场发射电子的入射面积有关。针尖在表面之上～1000Å 处，偏压为～60V 时，发现 2×1 区域有～8000Å 宽。如果针尖位于表面之上～40Å 处，并有较低的偏压，则得到的宽度为～40Å。可以设想，对这一系统的清洁区域随之进行缀饰，和可能的选择性刻蚀，定会产生永久的纳米尺度图形。

在空气中，对 H-钝化的 Si(111)表面进行改性，也已有报道(Dagata 等，1990)。所观察到的纳米结构是一些 1—20nm 深、宽为 100—200nm 的凹陷。在这些地方，已发生了氧化，所以氧占据着衬底上的去钝化区。针尖诱发的这个过程，经历了场诱发的氧原子的离化，导致扩散增强的氧化。根据 Becker 等人的结果(Becker 等，1990)，此处还应当考虑到场发射诱发的 H 的移除。

11.4.4 纳米尺度的化学改性

在表面上对化学物质进行STM辅助的淀积或改性的各种尝试有：在电化学池中，在GaAs表面上刻线(Lin等，1987)；通过在针尖上加脉冲偏压，将大的有机分子钉扎在石墨表面上(Foster等，1988)；在STM针尖作用下，有机金属化合物(二甲基镉)分解画出金属线(Silver等，1987)；以及利用局域化的隧穿电流，揭去聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)保护膜(MeCord和Pease，1987)等。在所有上述实例中，是针尖的存在导致化学物质的反应，从而获得了所希望的表面特征。

11.4.5 高温纳米加工

新近，对保持在高温下的Si表面进行纳米加工的尝试证实，针尖-表面的静电的相互作用，与高的扩散率相配合，可以实现原子的控制，并获得了10nm/s的书写速度(Iwatsuki等，1992)。Si表面的高温成像已经表明，吸附原子扩散率之高足以形成1×1结构，在类似情况下的纳米加工中，随着针尖的扫动，针尖偏压升高，而针尖-试样的距离不变。此时，电场的强度不仅由距离决定，而且与偏压、针尖的几何形状以及隧穿电流有关。利用高温纳米加工，已经获得了线宽1—2nm、深0.3nm的图形。除了原子操纵，还可形成较大的结构。例如，在针尖上施加+4V偏压，针尖诱发的电场，使原子迁移到针尖上。在试样温度接近600℃的条件下，在Si(111)和Si(100)表面上，分别形成了六角棱锥和四角棱锥结构，如图11-140所示。当极性反转时，形成的是坑。这些结构的边的特点表明，它们具有指数较高的晶面，或者是台阶结构。



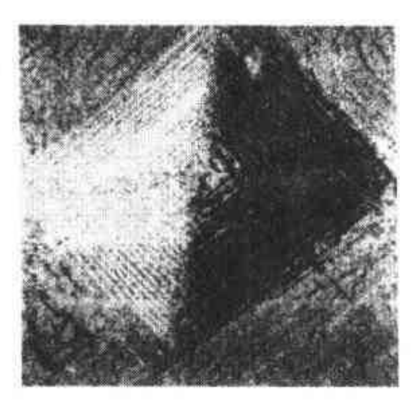


图11-140 (a)在Si(111)表面上形成的六角棱锥结构；(b)在Si(100)上形成的四角棱锥结构；它们是在试样温度保持在600℃，用+4V偏压，通过针尖扫描而获得的(Iwatsuki等，1992)

11.4.6 使用AFM进行纳米尺度的表面改性

• p.143 •

利用AFM在表面上操纵分子，也已得到证实。特别要提到的是，Weisenhorn等人(Weisenhorn等，1990)通过施加很大的接触力，用AFM针尖移动分子，在沸石表面上进行了书写。在上述工作中，他们将叔丁基铵的阳离子吸附在斜发沸石(clinoptilolite)表面上，以促进过程的进行。这些阳离子通过离子吸附，结合于表面，并在注入溶液后，在AFM

能够监测到的时间尺度内形成了簇。在选定的地点使用$>10^{-8}$N 的力并扫描，在层上写出了“X”。随后在$<10^{-9}$N 成像表明，这些离子簇连结成图，而且图形是稳定的。

11.4.7 走向纳米尺度器件

当 Eigler 和 Schweizer(1990)的实验获得了广泛的注意，特别是用 Xe 原子显示 IBM 字形的“原子矩阵”被加工制成时，利用 Xe-Ni(110)系统作为“原子开关”也得到了证实(Eigler 等，1991a)。在这一研究中，在低温下，用极性相反的电压脉冲(±0.8V)，实现了使单个 Xe 原子在针尖和试样之间可逆地来回转移。随后通过测量隧穿电导，了解开关的状态；该电导率将随着 Xe 原子是与钨尖结合、还是与 Ni 表面结合而改变。这一过程，显示在图 11-141 中。开关状态的变化和电导率的测量，是用固定在表面之上的针尖实现的，所以并不要求进行原子成像来检测开关的状态。不过，从随后获得的像中不存在 Xe 原子推断，Xe 原子确已转移到针尖上。导电率的变化，是由于原子在两种可能的位置上，具有不同的局域化地点；地点不同，有效的隧穿距离随之变化，而电流与距离之间具有指数依赖关系。与上面讨论过的工作不同，在这里，场蒸发被排除作为可能的原子转移机制。这是因为离子态远在费米能级之上，而且原子转移，并不要求阈电场。提出的另外两种机制尚待试验：一种是电致迁移；另一种是杂质加热。两者都归因于 Xe 原子附近的隧穿电流。

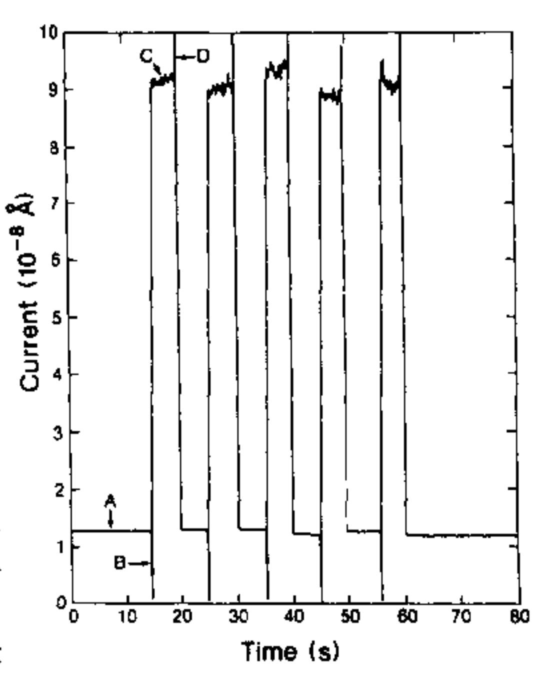


图 11-141　原子开关在运作过程中，通过开关的电流对时间的依赖关系(Eigler 等，1991a)

11.5　STM 的衍生物——非接触纳米尺度探针

在本文的前面章节中，我们已经对 STM 和 AFM 技术进行了讨论。在相当短的时间内，它们就在科学和技术的广泛问题上获得了应用。电子隧穿过程的物理学，为 STM 提供了在原子尺度对表面进行形貌成像和能谱成像的双重本领。在接触和非接触两种运作模式中，AFM 以极高的空间分辨和极高的力灵敏度，探测表面力。STM 和 AFM 可以在真空中，也可以在空气和液体中运作，为这些表面技术，打开了通向研究许多一般来说与表面科学并不相关的问题的大门；引人注目的是，对生物分子系统的研究。

STM 和 AFM 的基础是近场成像，即探针逼近试样。借助 STM/AFM 仪器制作的技巧和技术，即采取近场成像的过程，使用压电驱动，以及在某些情况下利用测量能谱的性能等，已经展示或提出了几种新的技术。STM/AFM 功能的开拓，包括了对表面的光学、热学、电学和化学性质的探测。在表 11-2 中列出了各种不同的探测技术，其中包括 STM，AFM 及其衍生物，表中也列出了它们各自的特性。这些技术及其应用的细节，将在本节

的余下部分讨论。

· p. 144 ·

11.5.1 扫描近场光学显微镜(SNOM)

标准的光学显微术,即远场光学显微术,它的空间分辨受衍射限制,只具有光波波长 λ 的量级(准确说为 $\lambda/2.3$)。用光波波长成像的分辨极限是 0.2μm。在人们熟悉的远场模式中,像是被聚焦透镜同时一起重构的。有重要意义的是,采用近场技术已经证实,光学像可以获得明显的更高的分辨。考虑作为近场探针的 STM,其针尖位于待测区域的附近,扫描区域中各分立点上的隧穿电子,发出接连不断的响应,被综合形成 STM 像。对于近场技术,探头必须很小,其空间分辨,大体受光阑尺寸或探针-试样距离的限制。

近场光学显微术,以内科医生的听诊器的同一原理运作,听诊器要比声波波长小得多(Pohl 等,1984)。听诊器的光学相似物,就是扫描近场光学显微镜(SNOM),在 SNOM 中,光经由光道到达镀金属的石英尖,针尖末端有~10nm 的光阑,针尖在表面上扫描。在第一台供展示的这种仪器中(Pohl 等,1984),利用压电驱动,在每一个采样点,针尖可以按照顺序移动、降低、直至与试样接触。利用电子束印刷在玻璃载片上的图案作为试样,通过光子倍增器测量每一点的透射讯号并成像。在第一次实验中发现,可以观察到<25nm 的特征,而这一技术的分辨极限估计为~5--10nm。

· p. 145 ·

表 11-2 用于表面表征的近场探针

仪器	缩写词	测量参数	横向分辨
扫描隧道显微镜	STM	电子隧道电流	<0.2 nm
原子力显微镜	AFM	表面力/力梯度	<0.2 nm
摩擦力显微镜		横向力	<0.2 nm
吸引力显微镜		范德瓦耳斯力	<100 nm
电荷力显微镜	CFM	静电力	<200 nm
磁力显微镜	MFM	磁力	<100 nm
扫描近场光学显微镜	SNOM	近场光学反射	
光子扫描隧道显微镜	PSTM	近场光学透射	$\lambda/10$
扫描热剖面仪	STP	表面温度	<30 nm
扫描化学势显微镜	SCPM	热电势	<1 nm
光学吸收显微镜	OAM		<1 nm
扫描离子传导显微镜	SICM	离子流	<0.1 μm

11.5.2 光子扫描隧道显微镜(PSTM)

当由 He-Ne 激光器这样的光源产生的光束,在材料的内侧(例如棱镜的一个面),经历完全的内反射时,恰好在材料的平坦表面的外侧,将存在一个渐消场(evanescent field)。从微观的尺度看,这个渐消场,将受表面的光学性质和结构的调制。如果有一根具有非常精细的末端的光学纤维浸入场中,且末端到表面的距离具有光波波长的量级,则内反射在针尖附近将局部受阻。由于内反射的改变而产生非零的透射,光可能耦合(光子隧穿)进入光学纤维。然后,光通过光纤维进入光子检测器。上述过程,就是光子扫描隧道显微镜

(PSTM)的基础，如图 11-142 所示(Reddick 等，1990)。利用这一仪器，通过针尖扫描，并分析传播光的强度，获得了近场像。

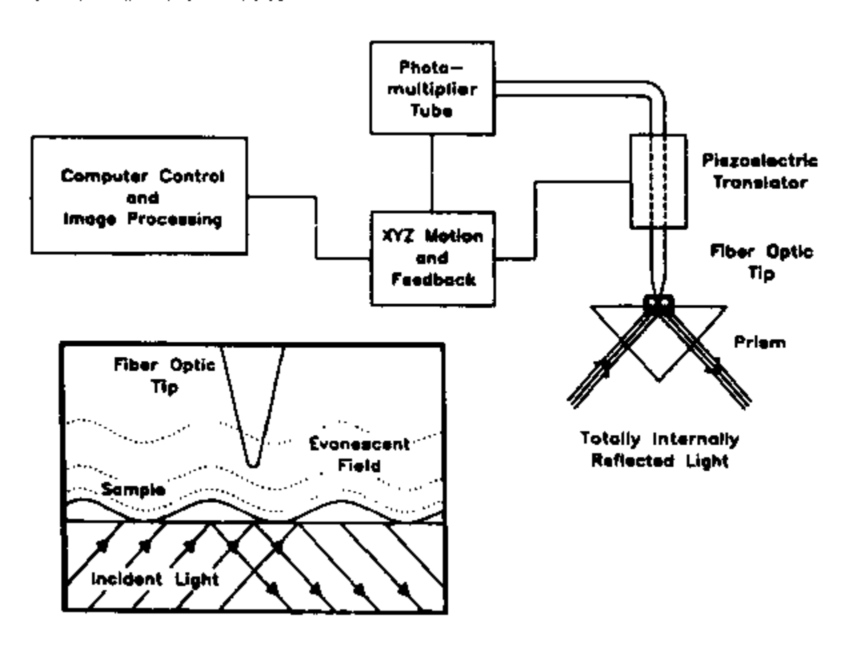


图 11-142 PSTM 的示意图。在棱镜内部的全内反射光，产生被表面调制的渐消场。渐消场强度在空间的变化，被一很锐利的扫描光纤维探针感知、并成像(Reddick 等，1990)

对于棱镜型的几何形状，光的透射率是无量纲值 d/λ 的函数，此处 d 为试样-针尖间距，λ 为波长。光的透射率还与光束的极化(偏振)、光束相对于固(体)/(空)气界面的入射角、以及针尖的形状有关。离开表面的渐消场的衰减长度 d_1，具有 0.1λ—1.0λ 的量级，它依赖于光束的入射角和相对折射率；其变化范围，可通过测量透射率与针尖-试样间距的关系证实。根据仪器的物理性质，以及可以利用的检测器/电子线路的性能，由 PSTM 的灵敏度提供的垂直分辨率，具有 $\lambda/100$ 的量级。

• p. 146 •

在成像时，如果能够消除表面处的散射，则横向分辨可达～$\lambda/10$；而通过使用抗反射的涂层，有可能消除干涉条纹。PSTM 的一个应用是对淀积在棱镜表面上的生物分子成像。生物分子的存在，改变了渐消场，这一变化被 PSTM 成像。在图 11-143 中，提供了一张放在缓冲盐中的大肠杆菌的 $5\times5\mu m^2$ 像，它显示其表观高度为～1.5μm，在像中还可看到衬底的散射对它的影响。



图 11-143 放在缓冲盐中的大肠杆菌的 $5\times5\mu m^2$PSTM 像。高度的量程为 3μm，像用 He-Ne 激光器辐射获得(Reddick 等，1990)

在局部范围进行光谱——光致发光光

谱、荧光光谱、吸收光光谱、拉曼光谱——分析的可能性，是此类光学技术大有希望的拓展，具有时间分辨本领的光学方法，以独特的微观视点，为研究分子的动力学提供了新的途径。

11.5.3 扫描热剖面仪(STP)

已经证实，利用 STM 技术有两种方法可以使表面温度成像：一种是将针尖作成微热偶(Williams 和 Wickramasinghe，1986)，或者是直接测量由与试样不相似的金属做成的 STM 针尖和试样之间的依赖于温度的化学势的差别(Williams 和 Wickramasinghe，1991)；第二种方法我们推迟到下一节讨论。

• p. 147 •

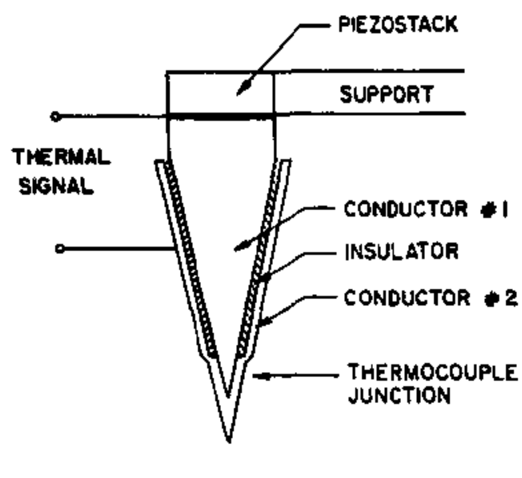


图 11-144 一种 STP 微热偶的示意图 (Williams 和 Wickramasinghe，1986)

第一种方法产生的仪器，叫做扫描热剖面仪(STP)；它是基于对一种如图 11-144 所示的共轴微热偶的制作与利用(Williams 和 Wickramasinghe，1986)。在内侧导体的护套上，涂一层绝缘膜，然后，又用不相似的金属，涂在保护套和针尖区域，这样，就在针尖区域形成了一个微型热偶结。针尖在试样表面扫描时，利用反馈控制 z-向压电晶片，以维持温度不变，这样，就可能以亚微米的横向分辨，获得表面的等温图。利用调制检测技术，可以改善信噪比。另一种测量方式是，根据表面上不同材料的热传导率的变化，作出表面形貌图。依次将针尖加热/冷却，并在费米表面的每一个位置测量温度，之后，对针尖上热的传入和输出进行分析。更详细说就是，在扫描中的一个给定位置，首先让电流通过热偶，以产生 Joule/Peltier 加热/冷却；其次，测量针尖温度。表面形貌随着等温剖面而产生。为了减少噪声，可在不同的频率，调节间隙和试样温度，并使用锁定技术进行检测。在温度的测量灵敏度为 10^{-3}℃时，可获得～10Å的垂直灵敏度。对放在一衬底上的 Al 带成像时，证实了横向分辨为<300Å。

11.5.4 扫描化学势显微镜(SCPM)

扫描化学势显微镜(SCPM)，又称"隧道热偶"，它测量保持在不同温度之下、由不相似的材料制或的针尖和试样之间、隧道结区域存在着的化学势的差别(Williams 和 Wickramasinghe，1990；1991)。由于在这种区域存在着热梯度，形成了一种类似 Seeback 效应的热电电压。与材料以接触方式形成的热偶结不同，此处的结点是一个隧道间隙。这种间隙所以能成为隧道热偶，是因为针尖和试样的电子态越过此一很小的间隙强烈地耦合，而它们的电化学势，是通过在两个方向越过间隙的电子隧穿得到调节面趋子平衡的。在零偏压下测量出电化学势的差别，此时针尖和试样保持在不同温度下。

• p. 148 •

SCPM 所以能测出化学势梯度，是因为表面是由化学上不同的材料组成的，或者是表

面虽然为化学上均匀的材料，但在原子尺度上有变化，而这种变化，并非原子尺度的表面温度的变化。SCPM 的结构布局如图 11-145 所示。在结点温度为 T，引线温度为 T_0 时，结点的热电势为

$$\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial\mu_{tip}}{\partial T}-\frac{\partial\mu_{sample}}{\partial T}\right)dT \tag{11-29}$$

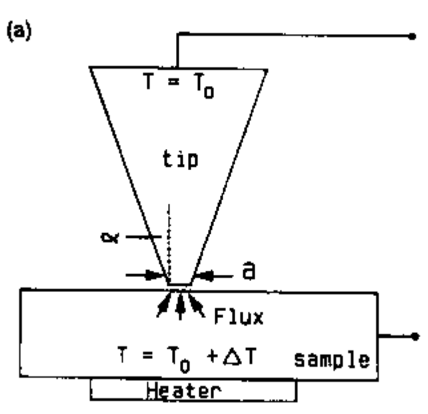
此处，μ_{tip}和 μ_{sample}分别代表针尖和试样的平均化学势。当温差 $\Delta T_1 = T - T_0$ 很小时，此积分可近似地表示为

$$(\mu'_{tip}(T)\Delta T_1 - \mu'_{sample}(T))\Delta T_1 \tag{11-30}$$

假设 $\partial\mu_{tip}/\partial T$ 为常数，则$(\partial\mu_{sample}/\partial T)\delta T$ 即为热电信号，此处 δT 为隧道结附近的温差。由此可见，热电势与化学势的梯度成正比。根据宏观的 Seeback 效应给出了热电势的预期值：对半导体为～0.1—1mV/K，而金属为～1—10μV/K。

• p. 149 •

图 11-146 显示了半金属的石墨表面的像，其中可观测到～20μV 的热电势的变化。如果将此像与同时获得的 STM 像进行比较就会发现，在 STM 像中，“B”位置隆起，而在 SCPM



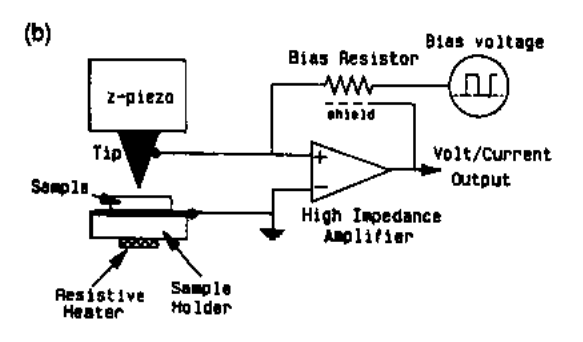
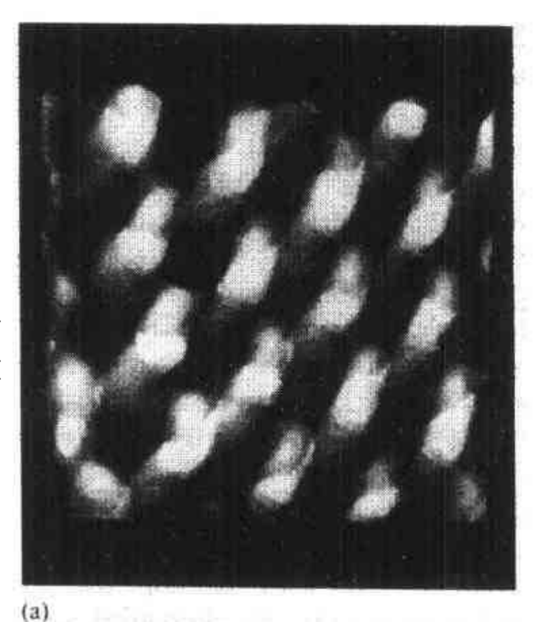


图 11-145 (a)表现 SCPM 热学特征的示意图；(b)接连进行 STM/SCPM 测量的电路布局(Williams 和 Wickramasinghe，1991)



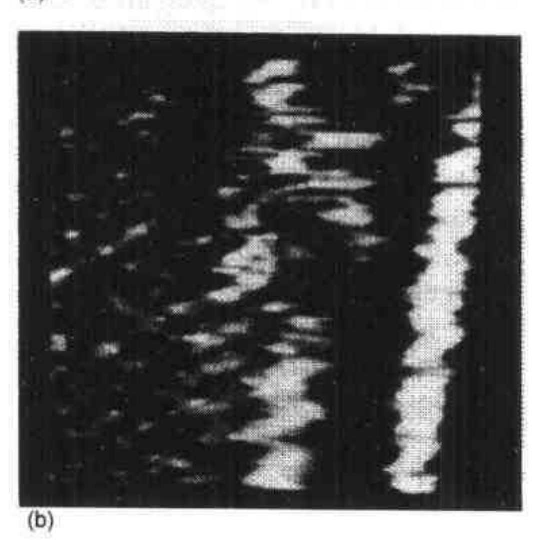


图 11-146 (a)石墨的 10Å×10Å SCPM 像；(b)石墨上的液晶 PYP909 的 32Å×32Å 像(Williams 和 Wickramasinghe，1990)

像中，“A”位置隆起，从而显示了化学势在原子尺度存在着变化。图 11-146(b)是淀积在石墨表面的一层液晶的像。在这里，涂层提供了与石墨不同的衬度，这是因为化学势梯度依赖于材料的性质。

11.5.5 光吸收显微镜(OAM)

SCPM 也可以测量由于吸收光的辐射而引起的局部变热。归根结底，作为波长函数的表面成像或分子成像，都能够为依赖于偏压的电子隧穿测量，即扫描隧道谱(STS)，提供相互补充的能谱信息。这种利用 SCPM 进行的空间分辨的光吸收测量，通过探测在激光辐照下的局部表面温度的变化，定义了什么是光吸收显微术(OAM)，如图 11-147 所示(Weaver 等，1989)。从 OAM 引伸出的一种类仪的谱仪，是光热折射谱仪(PDS)，它利用表面上光激发的耗散而产生的热诱发的应力，并用光学干涉仪进行观测。然而，通常的 PDS 能够获得的最佳分辨为～1μm。

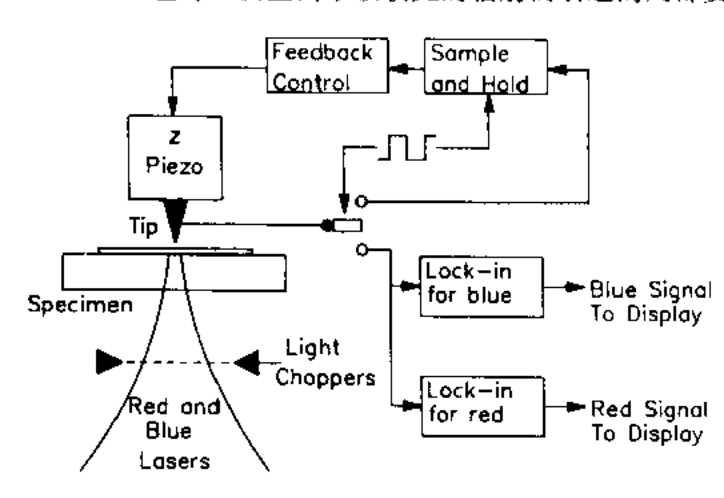
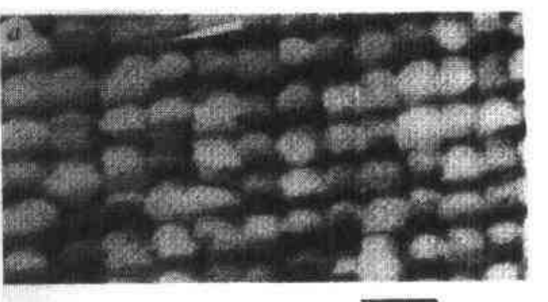


图 11-147 OAM 的示意图。从 633nm He-Ne 激光器和可调的氩离子激光器发出的，光束聚焦在试样的、一个～2μm 的斑点上，斑点直接处于针尖之下(Weaver 等，1989)

扫描接触电势显微镜的操作，已在上面进行了叙述。对于 OAM 的测量，是基于光的吸收，导致局部变热而产生的热电衬度。来自参考光源 633nmHe-Ne 激光器，和可调谐的氩离子激光器的入射光，被分别斩波和检测，参考光束为数据归一化提供了一种方法。采用多重的 STM/SCPM 运作模式，可以建立起表面形貌与局部变热之间的联系。在空气中，对淀积在云母上的金膜进行的最初的实验，证实了这种技术具有的双重本领：即既可获得 OAM 像的空间分辨，又可观察到一种热结构。将分别测量表面膨胀和表面温度的 STM 像和 OAM 像进行比较，在台阶处，确定了空间分辨的极限为～1nm。其次，对于淀积在云母上的 Au 以及处于熔融石英表面的 Al 点，用 STM 和 OAM 观察到了一些结构，它们被归因于在试样和衬底之间，由于热传



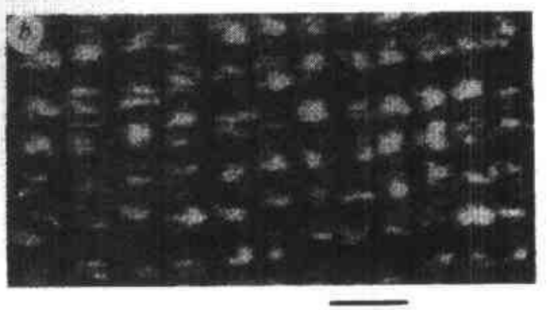


图 11-148 (a) 淀积在熔融石英衬底上的 3000Å 的 Al 点的 STM 像和(b)以 514nm 光波获得的 OAM 像(Weaver 等，1989)

导的变化而导致的次表面的变化。由此可见，次表面的局部信息，也能运用这种技术获得。

• p. 150 •

11. 5. 6 扫描离子传导显微镜(SICM)

对靠近表面的离子流进行显微控制和测量，为探测生物系统中的离子传导通道提供了一种方法。已经证实，对于如图 11-149 所示的扫描离子传导显微镜(SICM)，对浸在电解液中的一种典型的非导电的生物膜的形貌，及穿过膜孔的离子流，能够以<0. 1μm 的横向分辨成像(Hansma 等，1989)。其横向分辨，实质上受该仪器的核心微吸管的内径控制。一种特别制造的、安装在压电扫描器上的、管内注满离子溶液的微吸管，通过机械的方法下降，以逼近试样。在微吸管与试样之间的离子流，由于针尖与试样密接，而产生受约束的传导性，从而被局域化。当微吸管受 z-向压电晶片的反馈控制的调制、而维持恒定的离子流时，形貌扫描，代表对试样的 x-y 扫动；或者以恒定的高度运作，获得离子流像。首次证实 SICM 可以用于形貌成像的实验之一，是对乙酸酯膜进行的；在像中，分辨出了 0. 2μm 量级的特点(图 11-150)。

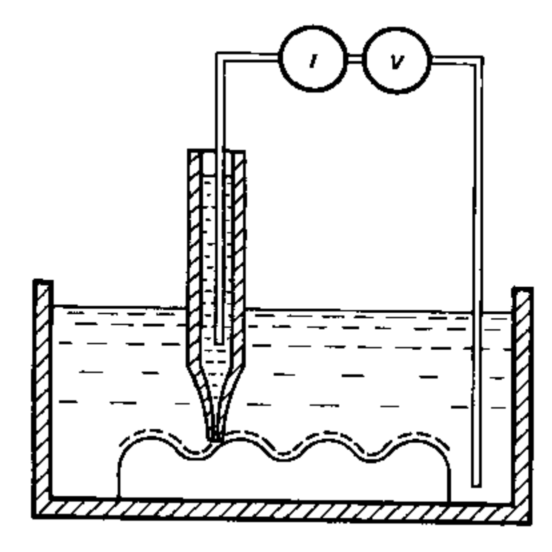


图 11-149 SICM 的示意图(Hansma 等，1989)



图 11 150 乙酸酯膜的 $4\times4\mu m^2$ SICM 像(Hansma 等，1989)

• p. 151 •

11. 6 致 谢

作者感谢 Eric Lifshin 博士和 Robert Cahn 教授在本手稿写作过程中的支持与鼓励。还要感谢 E. W. Plummer 教授，D. Bonnell 教授，Carl Ventrice Jr 博士，Thomas Mercer 先生认真阅读了手稿。感谢 VCH 的 Felice Macera 先生在图的制备，Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 在编辑和出版上所提供的有价值的帮助。

本文得到以下单位的部分财政资助：NSF under grant DMR 91-20398，Pennsylvania 大学的 NSF-MRL 计划 under grant DMR91-20668。

11.7 参考文献

Abraham, D. W., Mamin, H. J., Ganz, E., Clarke, J. (1986), *IBM J. Res. Dev. 30*, 492.

Abraham, D. W., Williams, C. C., Wickramasinghe H. K. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1503-1505.

Akama, Y., Nishimura, E., Sakai, A., Sano, N., Sakurai, T. (1989), *J. de Phys. Colloq., C8*, 211-216.

Akamine, S., Albrecht, T. R., Zdeblick M. J., Quate, C. F. (1989), *IEEE Electron Device Lett. 10*, 490-492.

Akamine, S., Barrett, R. C., Quate, C. F. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 316-318.

Albrecht, T. R., Dovek, M. M., Lang, C. A., Grütter, P., Quate, C. F., Kuan, S. W. J., Frank, C. W., Pease, R. F. W. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 1178-1184.

Anders, M., Thaer, M., Lück, M., Heiden, C. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 436-439.

Anselmetti, D., Weisendanger, R., Guntherodt, H. J. (1989), *Phys. Rev. B39*, 135-138.

Anselmetti, D., Geiser, V., Overney, G., Wiesendanger, R., Güntherodt, H. (1990), *Phys. Rev. B42*, 1848-1851.

Avouris, P., Lyo, I. (1992), *Appl. Surf. Sci. 60/61*, 426-436.

Avouris, P., Wolkow, R. (1989a), *Phys. Rev. B39*, 5091.

Avouris, P., Wolkow, R. (1989b), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1074.

Avouris, P., Lyo, I.-W., Bozso, F., Kaxiras, E. (1990), *J. Val. Sci. Technol. A8*, 3405-3411.

Avouris, P., Lyo, I.-W., Bozso, F. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 424-430.

Baratoff, A., Persson, B. N. J. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 331-335.

Bardeen, J. (1961), *Phys. Rev. Lett. 6*, 57-59.

Baró, A. M., Miranda, R., Alamán, J., Garcia, N., Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Carrascosa, J. L. (1985), *Nature 315*, 253-254.

Barrett, R. C., Quate, C. F. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 400-402.

Baski, A. A., Nogami, J., Quate, C. F. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8* 245-248.

Baski, A. A., Nogami, J., Quate, C. F. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1946-1950.

Batra, I. P. Ciraci, S. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 313-318.

Batra, I. P. Garcia, N., Rohrer, H., Salemink, H., Stoll, E., Ciraci, S. (1987), *Surf. Sci. 181*, 126-138.

Becker, R. S., Golovchenko, J. A., Swartzentruber, B. S. (1985a), *Phys. Rev. Lett. 55*, 987-990.

Becker, R. S., Golovchenko, J. A., Haman, D. R., Swartzentruber, B. S. (1985b), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2032-2034.

Becker, R. S., Golovchenko, J. A., Higashi, G. S., Swartzentruber, B. S. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1020-1023.

Becker, R. S., Golovchenko, J. A., Swartzentruber, B. S. (1987), *Nature 325*, 419-421.

Becker, R. S., Swartzentruber, B. S., Vickers, J. S., Klitsner, T. (1989), *Phys. Rev. B39*, 1633-1647.

Becker, R. S., Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Becker, A. J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1917-1920.

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Phys. B64*, 189.

Bedrossian, P., Meade, R. D., Mortensen, K., Chen, D. M., Golovchenko, J. A., Vanderbilt, D. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1257-1260.

Beebe, Jr., T. P., Wilson, T. E., Ogletree, D. F., Katz, J. E., Balhorn, R., Salmeron, M. B., Siekhaus, W. J. (1989), *Science 243*, 370-372.

Behm, R. J., Hösler, W., Ritter, E., Binnig, G. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 228-231.

Bell, A. E., Rao, K., Swanson, L. W. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. B6*, 306-310.

Bell, L. D., Kaiser, W. J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2368-2371.

Bell, L. D., Hecht, M. H., Kaiser, W. J., Davis, L. C. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 2679-2682.

Bendixen, C., Besenbacher, F., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Thomsen, B., Westergard, O. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 703-705.

Berndt, R., Gimzewski, J. K., Johansson, P. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 3796-3799.

Berthe, R., Halbritter, J. (1991), *Phys. Rev. B43*, 6880-6884.

Besocke, K. (1987), *Surf. Sci. 181*, 145-153.

Binnig, G. (1985), *Surf. Sci. Lett. 157*, L373.

Binnig, G., Rohrer, H. (1983), *Surf. Sci. 126*, 236-244.

Binnig, G., Rohrer, H. (1986), *IBM J. Res. Dev. 30*, 355-369.

Binnig, G., Rohrer, H. (1987), Rev. Mod. Phys. 59, 615-625.

Binnig, G., Smith, D. P. E. (1986), *Rev. Sci. Instrum. 57*, 1688-1689.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, H. (1982a), *Phys. Rev. Lett. 49*, 57-61.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, H. (1982b), *Appl. Phys. Lett. 40*, 178-180.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, H. (1983a), *Surf. Sci. Lett. 131*, L379-L384.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, H. (1983b), *Phys. Rev. Lett. 50*, 120-123.

Binnig, G., Garcia, N., Rohrer, H., Soler, J. M., Flores, F. (1984), *Phys. Rev. B30*, 4816-4818.

Binnig, G., Frank, K. H., Fuchs, H., Garcia, N., Reihl, B., Rohrer, H., Salvan, F., Williams, A. R. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 991-994.

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 930-933.

Blackford, B. L., Dahn, D. C., Jericho, M. H. (1987), *Rev. Sci. Instrum. 58*, 1343-1348.

Boland, J. J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 3325-3328.

Boland, J. J. (1991a), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 764-769.

Boland, J. J. (1991b), *Phys. Rev. Lett. 67*, 1539-1542.

Bonnell, D. A. (1988), *Mater. Sci. Eng. A105/106*, 55–63.
Bonnell, D. A., Clarke, D. R. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 629–637.
Bourgiugnon, B., Carleton, K. L., Leone, S. R. (1988a), *Surf. Sci. 204*, 455–472.
Bourgiugnon, B., Smilgys, R. V., Leone, S. R. (1988b), *Surf. Sci. 204*, 473–484.
Bringans, R. D., Uhrberg, R. I. G., Bachrach, R. Z., Northrup, J. E. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 533–536.
Brocks, G., Kelly, P. J., Car, R. *Phys. Rev. Lett. 70*, 2786–2788.
Brommer, K. D., Needels, M., Larson, B. E., Joannopoulos, J. D. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 1355–1358.
Burk, B., Thomson, T. E., Zettl, A., Clarke, J. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 3040–3043.
Burnham, N. A., Colton, R. J. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 2906–2913.
Burnham, N. A., Dominguez, D. D., Mowrey, R. L. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1931–1934.
Carlsson, P., Holmström, B., Kita, H., Uosaki, K. (1990), *Surf. Sci. 237*, 280–290.
Chadi, D. J. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 43–47.
Chen, C. J. (1992), *Appl. Phys. Lett. 60*, 132–134.
Chua, F. M., Kuk, Y., Silverman, P. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 386–389.
Ciraci, S., Tekman, E. (1989), *Phys. Rev. B40*, 11969–11972.
Ciraci, S., Baratoff, A., Batra, I. P. (1990), *Phys. Rev. B42*, 7618–7621.
Coleman, R. V., Drake, B., Hansma, P. K., Slough, G. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 394–397.
Coleman, R. V., Giambattista, B., Hansma, P. K., Johnson, A., McNairy, W. W., Slough, C. G. (1988), *Adv. Phys.*, 599–644.
Coleman, R. V., Dai, Z., McNairy, W. W., Slough, C. G., Wang, C. (1992), *Appl. Surf. Sci. 60/61*, 485–490.
Colton, R. J., Baker, S. M., Drisoll, R. J., Youngquist, M. G., Baldeschwieler, J. B., Kaiser, W. J. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 349–353.
Coombs, J. H., Pethica, J. B., Welland, M. E. (1988), *Thin Solid Films 159*, 293–299.
Coulman, D. J., Wintterlin, J., Behm, R. J., Ertl, G. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1761–1764.
Crandall, B. C., Lewis, J. (Eds.) (1992), *Nanotechnology: Research and Perspectives*. Cambridge, MA: MIT Press.
Cricenti, A., Selci, S., Chiarotti, G., Amaldi, F. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B2*, 1285–1287.
Dagata, J. A., Schneir, J., Harary, H. H., Evans, C. J., Postek, M. T., Bennett, J. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 2001–2003.
Dahn, D. D., Cake, K., Hale, L. R. (1992), *Ultramicroscopy 42–44*, 1222–1227.
Demuth, J. E., Hamers, R. J., Tromp, R. M., Welland, M. E. (1986), *J. Vac. Sci. Technol. 4*, 1320–1323.
Denley, D. R. (1990), *Ultramicroscopy 33*, 83–92.
Dietz, P., Herrmann, K. (1990), *Surf. Sci. 232*, 339–345.
DiNardo, N. J., Demuth, J. E., Thompson, W. A., Avouris, P. (1985), *Phys. Rev. B31*, 4077.
DiNardo, N. J., Maeda Wong, T., Plummer, E. W. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2177–2180.
Ding, Y. G., Chan, C. T., Ho, K. M. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 1454–1457.
Dittrich, R., Heiden, C. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 263–265.
Dovek, M. M., Lang, C. A., Nogami, J., Quate, C. F. (1989), *Phys. Rev. B40*, 11973–11975.
Dragoset, R. A., First, P. N., Stroscio, J. A., Pierce, D. T., Celotta, R. J. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 151*, 193–198.
Drechsler, M., Blackford, B. L., Putnam, A. M., Jericho, M. H. (1989), *J. de Phys. Colloq. C8*, 223–228.
Eigler, D. M., Schweizer, E. K. (1990), *Nature 344*, 524–526.
Eigler, D. M., Lutz, C. P., Rudge, W. E. (1991a), *Nature 352*, 600–603.
Eigler, D. M., Weiss, P. S., Schweizer, E. K., Lang, N. D. (1991b), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1189–1192.
Elings, V., Edstrom, R. D., Meinke, M. H., Yang, X., Yang, R., Evans, D. F. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 652–654.
Elrod, S. A., de Lozanne, A. L., Quate, C. F. (1984), Preprint.
Emch, R., Clivax, X., Taylor-Denes, C., Vaudaus, P., Descouts, P. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 655–658.
Erlandson, R., McClelland, G. M., Mate, C. M., Chiang, S. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 266–270.
Everson, M. P., Davis, L. C., Jaklevic, R. C., Shen, W. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 891–896.
Fan, F.-R. F., Bard, A. J. (1990), *J. Phys. Chem. 94*, 3761–3766.
Fauster, T., Himpsel, F. J. (1983), *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 1111–1114.
Feenstra, R. M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1412–1415.
Feenstra, R. M., Lutz, M. A. (1990), *Phys. Rev. B42*, 5391–5394.
Feenstra, R. M., Lutz, M. A. (1991a), *Surf. Sci. 243*, 151–165.
Feenstra, R. M., Lutz, M. A. (1991b), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 716.
Feenstra, R. M., Mårtensson, P. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 447–450.
Feenstra, R. M., Thompson, W. A., Fein, A. P. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 608–611.
Feenstra, R. M., Stroscio, J. A., Fein, A. P. (1987a), *Surf. Sci. 181*, 292–306.
Feenstra, R. M., Stroscio, J. A., Tersoff, J., Fein, A. P. (1987b), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1192–1195.
Feenstra, R. M., Mårtensson, P., Ludeke, R. (1989a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 138*, 305–314.
Feenstra, R. M., Mårtensson, P., Stroscio, J. A. (1989b), in: Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces. New York: Plenum.
Feenstra, R. M., Slavin, A. J., Held, G. A., Lutz, M. A. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 3257–3260.

Fein, A. P., Kirtley, J. R., Feenstra, R. M. (1987), *Rev. Sci. Instrum.* *58*, 1806–1810.
Feltz, A., Memmert, U., Behm, R. J. (1992), *Chem. Phys. Lett.* *192*, 271–276.
Fernandez, A., Hallen, H. D., Huang, T., Buhrman, R. A., Silcox, J. (1990), *Appl. Phys. Lett.* *57*, 2826–2828.
First, P. N., Dragoset, R. A., Stroscio, J. A., Celotta, R. J., Feenstra, R. M. (1989a), *J. Vac. Sci. Technol.* *A7*, 2868–2872.
First, P. N., Stroscio, J. A., Dragoset, R. A., Pierce, D. T., Celotta, R. J. (1989b), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 1416–1419.
Foster, J. S., Frommer, J. E. (1988), *Nature* *333*, 542–545.
Foster, J. S., Frommer, J. E., Arnett, P. C. (1988), *Nature* *331*, 324–326.
Frohn, J., Wolf, J. F., Besocke, K., Teske, M. (1989), *Rev. Sci. Instrum.* *60*, 1200–1201.
Frohn, J., Giesen, M., Poensgen, M., Wolf, J. F., Ibach, H. (1991), *Phys. Rev. Lett.* *67*, 3543–3546.
Fuchs, H., Akari, S., Dransfeld, K. (1990), *Z. Phys. B – Condensed Matter* *80*, 389–392.
Fujiwara, I., Ishimoto, C., Seto, J. (1991), *J. Vac. Sci. Technol.* *B9*, 1148–1153.
Gammie, G., Hubacek, J. S., Skala, S. L., Brockenbrough, R. T., Tucker, J. R., Lyding, J. W. (1989a), *Phys. Rev.* *B40*, 9529–9532.
Gammie, G., Hubacek, J. S., Skala, S. L., Brockenbrough, R. T., Tucker, J. R., Lyding, J. W. (1989b), *Phys. Rev.* *B40*, 11965–11968.
Gammie, G., Hubacek, J. S., Skala, S. L., Tucker, J. R., Lyding, J. W. (1991), *J. Vac. Sci. Technol.* *B9*, 1027–1031.
Garnaes, J., Schwartz, D. K., Viswanathan, R., Zasadzinski, J. A. N. (1992), *Nature* *357*, 54–57.
Gehrtz, M., Strecker, H., Grimm, H. (1988), *J. Vac. Sci. Technol.* *A6*, 432–435.
Gerber, C., Binnig, G., Fuchs, H., Marti, O., Rohrer, H. (1986), *Rev. Sci. Instrum.* *57*, 221–224.
Giaver, I. (1960), *Phys. Rev. Lett* *5*, 147–148.
Gilbert, S. E., Kennedy, J. H. (1990), *Surf. Sci. Lett.* *225*, L1–L7.
Gimzewski, J. K., Möller, R., Pohl, D. W., Schittler, R. R. (1987), *Surf. Sci.* *189/190*, 15–23.
Göddenhenrich, T., Lemke, H., Hartmann, U., Heiden, C. (1990a), *J. Vac. Sci. Technol.* *A8*, 383–387.
Göddenhenrich, T., Lemke, H., Hartmann, U., Heiden, C. (1990b), *Appl. Phys. Lett.* *56*, 2578–2580.
Gómez, J., Vázquez, L., Baró, A. M., Garcia, N., Pedriel, C. L., Triaca, W. E., Arvia, A. J. (1986), *Nature* *323*, 612–616.
Gould, S. A. C., Drake, B., Prater, C. B., Weisenhorn, A. L., Manne, S., Hansma, H. G., Hansma, P. K., Massie, J., Longmire, M., Elings, V., Dixon Northern, B., Mukergee, B., Peterson, C. M., Stoeckenius, W., Albrecht, T. R., Quate, C. F. (1990), *J. Vac. Sci. Technol.* *A8*, 369–373.
Gritsch, T., Coulman, D., Behm, R. J., Ertl, G. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 1086–1089.
Grunze, M., Unertl, W. N., Gnanarajan, S., French, J. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* *108*, 189–199.
Gryko, J., Allen, R. E. (1992), *Ultramicroscopy* *42–44*, 793–800.
Guckenberger, R., Wiegräbe, W., Hillebrand, A., Hartmann, T., Wang, X., Baumeister, W. (1989), *Ultramicroscopy* *31*, 327–332.
Guckenberger, R., Hacker, B., Hartmann, T., Scheybani, T., Wang, Z., Wiegräbe, W., Baumeister, W. (1991), *J. Vac. Sci. Technol.* *B2*, 1227–1230.
Gygi, F., Schluter, M. (1990), *Phys. Rev. Lett.* *41*, 822–825.
Habib, K., Eling, V., Wu, C. (1990), *J. Mater. Sci. Lett.* *9*, 1194.
Hachiya, T., Itaya, K. (1992), *Ultramicroscopy* *42–44*, 445–452.
Hallmark, V. M., Chiang, S., Rabolt, J. F., Swalen, J. D., Wilson, R. J. (1987a), *Phys. Rev. Lett.* *59*, 2879–2882.
Hallmark, V. M., Leone, A., Chiang, S., Swalen, J. D., Rabolt, J. F. (1987b), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* *28*, 22–23.
Hameroff, S., Simic-Krstic, Y., Vernetti, L., Lee, Y. C., Sarid, D., Wiedmann, J., Elings, V., Kjoller, K., McCuskey, R. (1990), *J. Vac. Sci. Technol.* *A8*, 687–691.
Hamers, R. J. (1989), Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 531–559.
Hamers, R. J., Cahill, D. G. (1990), *Appl. Phys. Lett.* *57*, 2031–2033.
Hamers, R. J., Demuth, J. E. (1988), *Phys. Rev. Lett.* *60*, 2527–2530.
Hamers, R. J., Markert, K. (1990), *Phys. Rev. Lett.* *64*, 1051–1054.
Hamers, R. J., Tromp, R. M., Demuth, J. E. (1986a), IBM Res. Rep.
Hamers, R. J., Tromp, R. M., Demuth, J. E. (1986b), *Phys. Rev.* *B34*, 5343–5357.
Hamers, R. J., Tromp, R. M., Demuth, J. E. (1986c), *Phys. Rev. Lett.* *56*, 1972–1975.
Hamers, R. J., Avouris, P., Bozso, F. (1987), *Phys. Rev. Lett.* *59*, 2071–2074.
Hansma, H. G., Weisenhorn, A. L., Gould, S. A. C., Sinsheimer, R. L., Gaub, H. E., Stucky, G. D., Zaremba, C. M., Hansma, P. K. (1991), *J. Vac. Sci. Technol.* *B9*, 1282–1284.
Hansma, P. K., Tersoff, J. (1987), *J. Appl. Phys.* *61*, R1–R23.
Hansma, P. K., Drake, B., Marti, O., Goud, S. A. C., Prater, C. B. (1989), *Science* *243*, 641–643.
Hawley, M. E., Gray, K. E., Terris, B. D., Wang, H. H., Carlson, K. D., Williams, J. M. (1986), *Phys. Rev. Lett.* *57*, 629–632.
Headrick, R. L., Robinson, I. K., Vlieg, E., Feldman, L. C. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 1253–1256.
Hecht, M. H., Bell, L. D., Kaiser, W. J., Davis, L. C. (1990), *Phys. Rev.* *B42*, 7663–7666.
Heslinga, D. R., Weitering, H. H., van der Werf, D. P., Klapwijk, T. M., Hibma, T. (1990), *Phys. Rev. Lett.* *64*, 1589–1592.
Hess, H. F., Robinson, R. B., Dynes, R. C., Valles Jr., J. M., Waszczak, J. V. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *62*,

214–216.
Hess, H. F., Robinson, R. B., Waszczak, J. V. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 2711–2714.
Hibino, H., Fukuda, T., Suzuki, M., Homma, Y., Sato, T., Iwatsuki, M., Miki, K., Tokumoto, H. (1993), *Phys. Rev. B47*, 13027–13030.
Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W., Raghavachari, K. (1990), *Phys. Rev. Lett. 56*, 656–658.
Himpsel, F. J., Fauster, T. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 815–821.
Hipps, K. W., Fried, G., Fried, D. (1990), *Rev. Sci. Instrum. 61*, 1869–1873.
Höfer, U., Morgen, P., Wurth, W., Umbach, E. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1130–1144.
Hörber, J. K. H., Schuler, F. M., Witzemann, V., Schröter, K. H., Müller, H., Ruppersberg, J. P. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1214–1218.
Huang, Z., Allen, R. E. (1992), *Ultramicroscopy 42–44*, 97–104.
Ibach, H., Mills, D. L. (1982): *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York: Academic Press.
Ide, T., Nishimori, T., Ichinokawa, T. (1989), *Surf. Sci. 209*, 333–344.
Ishiki, N., Kobayashi, K., Tsukada, M. (1990), *Surf. Sci. Lett. 238*, L439–L445.
Israelachvili, J. N., Adams, G. E. (1978), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74, 975.
Itaya, K., Tomita, E. (1989), *Chem. Lett. 1989*, 285.
Iwatsuki, M., Kitamura, S.-i. (1990), *JEOL News 28E*, 24–28.
Iwatsuki, M., Kitamura, S., Sato, T., Sueyoshi, T. (1992), *Appl. Surf. Sci. 60/61*, 580–586.
Jaklevic, R. C., Elie, L. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 120–123.
Jensen, F., Besenbacher, F., Lægsgaard, E., Stensgaard, I. (1990), *Phys. Rev. B42*, 9206–9209.
Jericho, M. H., Blackford, B. L., Dahn, D. C., Frame, C., Maclean, D. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 661–666.
Jiang, M. H., Ventrice Jr., C. A., Scoles, K. J., Tyagi, S., DiNardo, N. J., Rothwarf, A. (1991), *Physica C183*, 39–50.
Kaiser, W. J., Bell, L. D. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1406–1409.
Kaiser, W. J., Jaklevic, R. C. (1987), *Surf. Sci. 182*, L227–L233.
Kaiser, W. J., Bell, L. D., Hecht, M. H., Grunthaner, F. J. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. B7*, 945–949.
Keller, D. J., Chih-Chung, C. (1992), *Surf. Sci. 268*, 333–339.
Kelty, S. P., Lieber, C. M. (1989), *Phys. Rev. B40*, 5856–5859.
Kirk, M. D., Nogami, J., Baski, A. A., Mitzi, D. B., Kapitulnik, A., Geballe, T. H., Quate, C. F. (1988), *Science 242*, 1673–1675.
Kirtley, J. R., Feenstra, R. M., Fein, A. P., Raider, S. I., Gallagher, W. J., Sandstrom, R., Dinger, T., Shafer, M. W., Koch, R., Laibowitz, R., Bumble, B. (1988a), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 259–262.
Kirtley, J. R., Washburn, S., Brady, M. J. (1988b), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1546–1549.
Kitamura, S.-i., Sato, T., Iwatsuki, M. (1991), *Nature 351*, 215–217.
Knall, J., Sundgren, J., Hansson, G. V., Greene, J. E. (1986), *Surf. Sci. 16*, 512–538.
Kubby, J. A., Greene, W. J. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 329–332
Kuk, Y., Silverman, P. J. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1597–1599.
Kuk, Y., Silverman, P. J. (1989), *Rev. Sci. Instrum. 60*, 165–180.
Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C., Comsa, G. (1991), *Appl. Phys. A53*, 414–417.
Lang, N. D. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 230–233.
Lang, N. D. (1986), *Phys. Rev. B34*, 5947–5950.
Lang, N. D. (1987a), *Phys. Rev. Lett. 58*, 45–48.
Lang, N. D. (1987b), *Phys. Rev. B36*, 8173–8176.
Lang, N. D., Kohn, W. (1970), *Phys. Rev. B1*, 4555–4568.
Lieber, C. M., Kim, Y. (1991), *Thin Solid Films 206*, 355–359.
Lin, C. W., Fan, F. R., Bard, A. J. (1987), *J. Electrochem. Soc. 134*, 1038.
Lin, J. N., Drake, B., Lea, A. S., Hansma, P. K., Andrade, J. D. (1990), *Langmuir 6*, 509–511.
Lindsay, S. M., Barris, B. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 544–547.
Lindsay, S. M., Thundat, T., Nagahara, L., Knipping, U., Rill, R. L. (1989), *Science 244*, 1063–1064.
Liu, J.-X., Wan, J.-C., Goldman, A. M., Chang, Y. C., Jiang, P. Z. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 2195–2198.
Ludeke, R. (1993), *Phys. Rev. Lett. 70*, 214–217.
Ludeke, R., Prietsch, M., Samsavar, A. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 2342–2348.
Lyding, J. W., Skala, S., Hubacek, J. S., Brockenbrough, R., Gammie, G. (1988), *Rev. Sci. Instrum. 59*, 1897–1902.
Lyo, I.-W., Avouris, P. (1989), *Science 245*, 1369–1371.
Lyo, I.-W., Avouris, P. (1991), *Science 253*, 173–176.
Lyo, I.-W., Kaxiras, E., Avouris, P. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1261–1264.
Mainsbridge, B., Thundat, T. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1259–1262.
Mamin, H. J., Ganz, E., Abraham, D. W., Thomson, R. E., Clarke, J. (1986), *Phys. Rev. B34*, 9015–9018.
Mamin, H. J., Rugar, D., Stern, J. E., Fontana Jr., R. E., Kasiraj, P. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 318–320.
Mamin, H. J., Guenther, P. H., Rugar, D. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2418–2421.
Manne, S., Butt, H. J., Gould, S. A. C., Hansma, P. K. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1758–1759.
Marti, O., Drake, B., Hansma, P. K. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 484–486.
Martin, Y., Wickramasinghe, H. K. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1455–1457.
Martin, Y., Williams, C. C., Wickramasinghe, H. K. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 4723–4729.
Masai, J., Shibata, T., Kagawa, Y., Kondo, S. (1992),

Ultramicroscopy 42–44, 1194–1199.
Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., Chiang, S. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1942–1945.
Matsumoto, T., Tanaka, H., Kawai, T., Kawai, S. (1992), *Surf. Sci. Lett. 278*, L153–158.
McCord, M. A., Pease, R. F. W. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. B5*, 430–433.
McMaster, T. J., Carr, H., Miles, M. J., Cairns, P., Morris, V. J. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 672–674.
Mercer, T. W., Pizzillo, T. J., Ventrice Jr., C. A., DiNardo, N. J. (1991), unpublished results.
Meyer, E., Heinzelmann, H., Brodbeck, D., Overney, G., Overney, R., Howald, L., Hug, H., Jung, T., Hidber, H., Güntherodt, H. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1329–1332.
Miki, K., Morita, Y., Tokumoto, H., Sato, T., Iwatsuki, M., Suzuki, M., Fukuda, T. (1992), *Ultramicroscopy 42–44*, 851–857.
Miles, M., J., McMaster, T., Carr, H. J., Tatham, A. S., Shewry, P. R., Field, J. M., Belton, P. S., Jeenes, D., Hanley, B., Whittam, M., Cairns, P., Morris, V. J., Lambert, N. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 698–702.
Mizes, H. A., Park, S.-I., Harrison, W. A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4491–4494.
Mo, Y. (1991), *Surf. Sci. 248*, 313–320.
Mo, Y. W. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1998–2001.
Mo, Y., Swartzentruber, B. S., Kariotis, P., Webb, M. B., Lagally, M. G. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2393–2396.
Mo, Y., Savage, D. E., Swartzentruber, B. S., Lagally, M. G. (1990a), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1020–1023.
Mo, Y. W., Kariotis, R., Swartzentruber, B. S., Webb, M. B., Lagally, M. G. (1990b), *J. Vac. Sci. Technol. B8*, 232–236.
Moreland, J., Ekin, J. W., Goodrich, L. F., Capobianco, T. E., Clark, A. F. (1987), *Phys. Rev. B35*, 8856–8857.
Morgan, B. A., Stupian, G. W. (1991), *Rev. Sci. Instrum. 62*, 3112–3113.
Muralt, P., Meier, H., Pohl, D. W., Salemink, H. W. M. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1352–1354.
Nakanishi, K., Shiba, H. (1977), *J. Phys. Soc. Jpn. 43*, 1893.
Neubauer, G., Cohen, S. R., McClelland, G. M., Horne, D., Mate, C. M. (1990), *Rev. Sci. Instrum. 61*, 2296–2308.
Niehus, H., Raunau, W., Besocke, K., Spitzl, R., Comsa, G. (1990), *Surf. Sci. Lett. 225*, L8–L14.
Nogami, J., Baski, A. A., Quate, C. F. (1991), *Phys. Rev. B44*, 1415–1418.
Nomura, K., Ichimura, K. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 504–507.
Northrup, J. E., Schabel, M. C., Karlsson, C. J., Uhrberg, R. I. G. (1991), *Phys. Rev. B44*, 13799–13802.
Ohtani, H., Wilson, R. J., Chiang, S., Mate, C. M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2398–2401.
Okano, M., Kajimura, K., Wakiyama, S., Sakai, F., Mizutani, W., Ono, M. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 3313–3320.
Okayama, S., Komuro, M., Mizutani, W., Tokumoto, H., Okano, M., Shimzu, K., Kobayashi, Y., Matsumoto, F., Wakiyama, S., Shigeno, M., Sakai, F., Fujiwara, S., Kitamura, O., Ono, M., Kajimura, K. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 440–445.
Olk, C. H., Heremans, J., Dresselhaus, M. S., Speck, J. S., Nicholls, J. T. (1990), *Phys. Rev. B42*, 7524–7529.
Olmstead, M. A., Bringans, R. D., Uhrberg, R. I. G., Bachrach, R. Z. (1986), *Phys. Rev. B34*, 6041–6044.
Oppenheim, I. C., Trevor, D. J., Chidsey, C. E. D., Trevor, P. L., Sieradzki, K. (1991), *Science 254*, 687–689.
Pandey, K. C. (1981), *Phys. Rev. Lett. 47*, 1913.
Pandey, K. C. (1992), *Phys. Rev. Lett. 49*, 223.
Pelz, J. P., Koch, R. H. (1990), *Phys. Rev. B42*, 3761–3764.
Persson, B. N. J., Baratoff, A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 339–342.
Persson, B. N. J., Demuth, J. E. (1986), *Solid State Commun. 57*, 769–772.
Pohl, D. W., Denk, W., Lanz, M. (1984), *Appl. Phys. Lett. 44*, 651–653.
Prietsch, M., Ludeke, R. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 2511–2514.
Prietsch, M., Samsavar, A., Ludeke, R. (1991), *Phys. Rev. B43*, 11850–11856.
Qin, X.-R., Kirczenow, G. (1990), *Phys. Rev. B41*, 4976–4985.
Quate, C. F. (1991), *Nature 352*, 571.
Reddick, R. C. R., Warmack, R. J., Chilcott, D. W., Sharp, S. L., Ferrell, T. L. (1990), *Rev. Sci. Instrum. 61*, 3669–3677.
Reiss, G., Schneider, F., Vancea, J., Hoffmann, H. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 867–869.
Renner, C., Kent, A. D., Niedermann, P., Fischer, Ø., Lévy, F. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 1650–1652.
Rohrer, G. S., Bonnell, D. A. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3026–3032.
Rohrer, G. S., Bonnell, D. A. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 783–788.
Rohrer, G. S., Henrich, V. E., Bonnell, D. A. (1990), *Science 250*, 1239–1241.
Rousset, S., Gauthier, S., Siboulet, O., Sacks, W., Belin, M., Klein, J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1265–1268.
Rudd, G., Novak, D., Saulys, D., Bartynski, R. A., Garofalini, S., Ramanujachary, K. V., Greenblatt, M., Garfunkel, E. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 909–913.
Rugar, D., Hansma, P. (1990), *Phys. Today 43*, 23–30.
Sakurai, T., Hashizume, T., Kamiya, I., Hasegawa, Y., Sano, N., Pickering, H. W., Sakai, A. (1990), *Progr. Surf. Sci. 33*, 3–89.
Salmeron, M., Beebe, T., Odriozola, J., Wilson, T., Siekhaus, W. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 635–641.
Samsavar, A., Hirchorn, E. S., Miller, T., Leibsle, F. M., Eades, J. A., Chiang, T. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1607–1610.

Sarid, D., Elings, V. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 431–437.

Sass, J. K., Gimzewski, J. K., Haiss, W., Besocke, K. H., Lackey, D. (1991), *J. Phys.: Condensed Matter 3*, S121–S126.

Saurenbach, F., Terris, B. D. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1703–1705.

Schmid, M., Varga, P. (1992), *Ultramicroscopy 42–44*, 1610–1615.

Schneir, J., Sonnenfeld, R., Hansma, P. K., Tersoff, J. (1986), *Phys. Rev. B34*, 4979–4984.

Schneir, J., Elings, V., Hansma, P. K. (1988), *J. Electrochem. Soc. 135*, 2774–2777.

Schottky, W. (1938), *Naturwissenschaften 26*, 843.

Schottky, W. (1950), *Phys. Z. 41*, 570.

Schroer, P. J., Becker, J. (1986), *IBM J. Res. Dev. 30*, 543–552.

Selci, S., Cricenti, A., Felici, A. C., Generosi R., Gori, E., Djaczenko, W., Chiarotti, G. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 642–644.

Selloni, A., Carnevali, P., Tosatti, E., Chen, C. D. (1985), *Phys. Rev. B31*, 2602–2605.

Selloni, A., Chen, C. D., Tosatti, E. (1988), *Phys. Scr. 38*, 297.

Shih, C. K., Feenstra, R. M., Chandrashekhar, G. V. (1991), *Phys. Rev. B43*, 7913–7922.

Silver, R. M., Ehrichs, E. E., de Lozanne, A. L. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 247–249.

Sleator, T., Tycko, R. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1418–1421.

Slough, C. G., Giambattista, B., Johnson, A., McNairy, W. W., Coleman, R. V. (1989), *Phys. Rev. B39*, 5496–5499.

Slough, C. G., McNairy, W. W., Coleman, R. V., Garneas, J., Prater, C. B., Hansma, P. K. (1990), *Phys. Rev. B42*, 9255–9258.

Slough, C. G., McNairy, W. W., Chen Wang, Coleman, R. V. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1036–1038.

Snyder, C. W., de Lozanne, A. L. (1988), *Rev. Sci. Instrum. 59*, 541–544.

Snyder, E. J., Anderson, M. S., Tong, W. M., Williams, R. S., Anz, S. J., Alvarez, M. M., Rubin, Y., Diederich, F. N., Whetten, R. L. (1991), *Science 253*, 171–173.

Soler, J. M., Baró, A. M., Garcia, N., Rohrer, H. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 444–447.

Sonnenfeld, R., Hansma, P. K. (1986), *Science 232*, 211–213.

Sonnenfeld, R., Schardt, B. C. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 1172–1174.

Sonnenfeld, R., Schneir, J., Drake, B., Hansma, P. K., Aspnes, D. E. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1742–1744.

Sotobayashi, H. (1990), *Langmuir 6*, 1246–1250.

Stern, J. E., Terris, B. D., Mamin, H. J., Rugar, D. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 2717–2719.

Stich, I., Payne, M. C., King-Smith, R. D., Lin, J.-S., Clarke, L. J. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 1351–1354.

Stoll, E. (1984), *Surf. Sci. Lett. 143*, L411–L416.

Stroscio, J. A., Feenstra, R. M., Fein, A. P. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2579–2582.

Stroscio, J. A., Feenstra, R. M., Fein, A. P. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1668–1671.

Suzuki, M., Homma, Y., Kudoh, Y., Kaneko, R. (1992), *Appl. Surf. Sci. 60/61*, 460–465.

Swartzentruber, B. S., Mo, Y., Kariotis, R., Lagally, M. G., Webb, M. B. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1913–1916.

Tabata, T., Aruga, T., Murata, Y. (1987), *Surf. Sci. Lett. 179*, L63–L70.

Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, M., Takahashi, S. (1985), *J. Vac. Sci. Technol. A3*, 1502–1506.

Tanaka, S., Onchi, M., Nishijima, M. (1987), *Surf. Sci. Lett. 191*, L756–L764.

Teague, E. C. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. B7*, 1989–1902.

Tekman, E. (1990), *Phys. Rev. B42*, 1860–1863.

Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D., Mamin, H. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2669–2672.

Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D., Mamin, H. J. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 374–377.

Tersoff, J. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 465–468.

Tersoff, J. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 440–443.

Tersoff, J., Hamann, D. R. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 1998–2001.

Thibaudau, F., Dumas, P., Mathiez, P., Humbert, A., Satti, D., Salvan, F. (1989), *Surf. Sci. 211/212*, 148–155.

Thompson, W. A., Hanrahan, S. F. (1976), *Rev. Sci. Instrum. 47*, 1303–1304.

Thomson, R. E., Walter, U., Ganz, E., Clarke, J., Zettl, A., Rauch, P., DiSalvo, F. J. (1988), *Phys. Rev. B38*, 10734–10743.

Thundat, T., Nagahara, L. A., Oden, P., Lindsay, S. M. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 645–647.

Tománek, D., Louie, S. G., Mamin, H. J., Abraham, D. W., Thomson, R. E., Ganz, E., Clarke, J. (1987), *Phys. Rev. B35*, 7790–7793.

Tosch, S., Neddermeyer, H. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 349–352.

Tromp, R. M. (1989), *J. Phys.: Condensed Matter 1*, 10211–10228.

Tung, R. T. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 461–464.

Umeda, N., Ishizaki, S., Uwai, H. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1318–1322.

Unertl, W. N., Jin, X., White, R. C. (1991), in: *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. Amsterdam: Elsevier, pp. 427–435.

van der Walle, G. F. A., van Kempen, H., Wyder, P., Davidsson, P. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 22–24.

van Loenen, E. J., Demuth, J. E., Tromp, R. M., Hamers, R. J. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 373–376.

Villarrubia, J. S., Boland, J. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 306–309.

Wan, K. J., Lin, X. F., Nogami, J. (1992a), *Phys. Rev. B46*, 13635–13638.

Wan, K. J., Lin, X. F., Nogami, J. (1992b), *Phys. Rev. B45*, 9509–9512.

Wang, C., Giambattista, B., Slough, C. G., Coleman, R. V., Subramanian, M. A. (1990), *Phys. Rev. B42*, 8890–8906.

Watanabe, M. O., Tanaka, K., Sakai, A. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 327–329.

Watanabe, S., Aono, M., Tsukada, M. (1991), *Phys. Rev. B44*, 8330 8333.
Weaver, J. M. R., Walpita, L. M., Wickramasinghe, H. K. (1989), *Nature 342*, 783–785.
Weisenhorn, A. L., MacDougall, J. E., Gould, S. A. C., Cox, S. D., Wise, W. S., Massie, J., Maivald, P., Elings, V. B., Stucky, G. D., Hansma, P. K. (1990), *Science 247*, 1330–1333.
Weisenhorn, A. L., Henriksen, P. N., Chu, H. T., Ramsier, R. D., Reneker, D. H. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1333–1335.
Weitering, H. H., Perez, R. (1993), unpublished.
Weitering, H. H., Chen, J., DiNardo, N. J., Plummer, E. W. (1993a), *J. Vac. Sci. Technol. A11*, 2049–2053.
Weitering, H. H , DiNardo, N. J., Perez-Sandoz, R., Chen, J., Mele, E. J. (1993b), unpublished.
Whitman, L. J.. Stroscio, J. A., Dragoset, R. A., Celotta, R. J. (1991a), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1338–1341.
Whitman, L. J.. Stroscio, J. A., Dragoset, R. A., Celotta, R. J. (1991b), unpublished results.
Whitman, L. J.. Stroscio, J. A., Dragoset, R. A., Celotta, R. J. (1991c), *Science, 251*, 1206–1210.
Wickramasinghe, H. K. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 363–368.
Wierenga, P. E., Kubby, J. A., Griffith, J. E. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2169–2172.
Wiesendanger, R., Eng, L., Hidber, H. R., Oelhafen, P., Rosenthaler, L., Stauffer, U., Güntherodt, H.-J. (1987), *Surf. Sci. 189/190*, 24–28.
Wiesendanger, R., Güntherodt, H., Güntherodt, G., Gambino, R. J., Ruf, R. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 247–250.
Wiesendanger, R., Shvets, I. V., Bürgler, D., Tarrach, G., Güntherodt, H., Coey, J. M. D., Gräser, S. (1992), *Science 255*, 583–586.
Wilkins, R., Amman, M., Soltis, R. W., Ben-Jacob, E., Jaklevich, R. C. (1990), *Phys. Rev. B41*, 8904–8911.
Williams, C. C., Wickramasinghe, H. J. (1986), in: *IEEE – 1986 Ultrasonics Symp.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 393–397.
Williams, C. C., Wickramasinghe, H. J. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 537–540.
Wilson, R. J., Chiang, S. (1987a), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2329–2332.
Wilson, R. J., Chiang, S. (1987b), *Phys. Rev. Lett. 58*, 369–372.
Wintterlin, J., Wiechers, J., Brune, H., Gritsch, T., Höfer, H., Behm, R. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 59–62.
Wolf, J. F., Vicenzi, B., Ibach, H. (1991), *Surf. Sci. 249*, 233–236.
Wolkow, R., Avouris, P. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1049–1052.
Wolkow, R. A. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 2636–2639.
Wu, X. L., Lieber, C. M. (1990a), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1150–1153.
Wu, X. L., Lieber, C. M. (1990b), *Phys. Rev. B41*, 1239–1242.
Wu, X.-L., Zhou, P., Lieber, C. M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2604–2607.
Young, R., Ward, J., Scire, F. (1972), *Rev. Sci. Instrum. 43*, 999–1011.
Youngquist, M. G., Driscoll, R. J., Coley, T. R., Goddard, W. A., Baldeschwieler, J. D. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 1304–1308.
Zasadzinksi, J. A. N., Helm, C. A., Longo, M. L., Weisenhorn, A. L., Gould, S. A. C., Hansma, P. K. (1991), *Biophys. J59*, 755–760.
Zheng, N. J., Tsong, I. S. T. (1990), *Phys. Rev. B41*, 2671–2677.

一般阅读资料

Review Articles

Binnig, G., Rohrer, H. (1987), "Scanning Tunneling Microscopy – From Birth to Adolescence" (Lecture on the occasion of the presentation of the 1986 Nobel Prize in Physics). *Rev. Mod Phys. 59*, 615.
Güntherodt, H.-J., Wiesendanger, R. (1992), *Scanning Tunneling Microscopy I – General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*. Springer Series in Surface Sciences, Vol. 20. Berlin: Springer.
Hamers, R. J. (1989), "Atomic Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope". *Annu. Rev. Phys. Chem. 40*, 531.
Hansma, P. K., Tersoff, J. (1987), "Scanning Tunneling Microscopy". *J. Appl. Phys. 61*, R1.
Hansma, P. K., Elings, V. B., Marti, O., Bracker, C. E. (1988), "Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology". *Science 242*, 209.
Pool, R. (1990), "The Children of the STM" *Science 247*, 634.
Rugar, D., Hansma, P. (1990), "Atomic Force Microscopy". *Phys. Today 43 (10)*, 23.
Wiesendanger, R., Güntherodt, H.-J. (1992), *Scanning Tunneling Microscopy II – Further Appplications and Related Scanning Techniques*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 28. Berlin: Springer.

Conference Proceedings

STM '86: 1st Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy. Surf. Sci. 181, No. 1/2 (Mar 1987).
2nd Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A6, No. 2 (Mar/Apr 1988).
4th Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A8, No. 1 (Jan/Feb 1990).
5th Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy. J. Vac. Sci. Technol. B9, No. 2, Part II (Mar/Apr 1991)
Ten Years of STM: 6th Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy. Ultramicroscopy 52–44, Part A (July 1992)

Manufacturers

Information may also be available from the following manufacturers.

Angstrom Technology, Mesa, AZ.
Burleigh Instruments Inc., E. Norwalk, CT.
Digital Instruments, Santa Barbara, CA.
JEOL, Coldwater, MI.
LK Technologies, Inc. Bloomington, IN.
McAllister Technical Services, Coeur d'Alene, ID.
Omicron Associates, Pittsburgh, PA.
QuanScan Inc., Pasadena, CA.
Quantum Vision Corp., West Vancouver, B.C., Canada.
Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA.
RHK Technology Inc. Rochester Hills, MI.
Streuers Inc., Westlake, OH.
VG Instruments Inc., Danvers, MA.
WA Technology, Cambridge, U.K.

12 机械谱学

René De Batist
University of Antwerp (RUCA), Institute of Materials Science (IMS),
Technology of Materials, Antwerp, Belgium
(李广义 译)

目录

12.1 引言 ······ 148
12.2 机械谱学 ······ 148
12.2.1 实验方法 ······ 149
12.2.1.1 时间畴 ······ 149
12.2.1.2 频率畴 ······ 149
12.2.2 标准滞弹性固体 ······ 152
12.2.3 实验设计 ······ 154
12.3 机械谱学可观测过程的物理机制 ······ 155
12.3.1 热弹性弛豫 ······ 155
12.3.2 点缺陷再取向 ······ 156
12.3.2.1 Snoek 弛豫 ······ 156
12.3.2.2 弛豫强度 ······ 157
12.3.2.3 弛豫时间 ······ 158
12.3.3 和位错有关的效应 ······ 159
12.3.3.1 位错共振 ······ 159
12.3.3.2 位错弛豫效应 ······ 160
12.3.3.3 非线性 ······ 162
12.3.4 和边界有关的效应 ······ 164
12.3.5 相变 ······ 164
12.3.5.1 瞬态效应 ······ 165
12.3.5.2 内禀效应 ······ 166
12.4 实例研究 ······ 168
12.4.1 高 T_c 超导体 ······ 168
12.4.1.1 氧化学剂量比和氧迁移的效应 ······ 169
12.4.1.2 和声子特征有关的效应 ······ 172
12.4.1.3 磁通线点阵行为的机械谱学 ······ 174
12.4.2 薄膜 ······ 177
12.4.2.1 超声技术 ······ 177
12.4.2.2 低频技术 ······ 178

12.4.3 B.C.C.金属中的位错 …… 180
12.4.3.1 γ峰 …… 181
12.4.3.2 SK(H)峰 …… 182
12.4.4 复合材料 …… 184
12.4.4.1 引言 …… 184
12.4.4.2 纤维增强聚合物基复合材料 …… 185
12.4.4.3 纤维增强金属基复合材料 …… 186
12.4.5 高阻尼材料(HIDAMATs) …… 187
12.4.5.1 引言 …… 187
12.4.5.2 位错引起的阻尼 …… 187
12.4.5.3 界面引起的阻尼 …… 189
12.5 致谢 …… 190
12.6 参考文献 …… 191

符号与缩语表

a,b,c	点阵参数
a,b,c,d	材料参数
a	Peierls 势周期
A,A_1,A_2	依赖于材料-和模型-特征量的系数
A	亲和力;单位长位错的有效质量
$A15$	晶体结构类型
b	位错伯格斯矢量的大小
$\boldsymbol{B},B_a,B_c$	磁感应强度
B	位错运动的粘滞阻尼常数;体弹性模量
C	比热;位错线张力;(杂质)浓度
C_b	间隙杂质体浓度
C_d	近位错杂质浓度
C_v	单位体积比热
c,c_l,c_t	波速
C_{ii}	FLL 弹性模量
C_1,C_2	Granato-Lücke 模型中的系数
d	平均晶粒尺寸;特征维数
D	(热)扩散系数
D_i	间隙杂质 i 的扩散系数
D_k	弯结扩散系数
D_0	在 $T\to\infty$时的扩散系数
D_l,D_t	超声衰减
E,E_{ij}	杨氏(Young's)模量,杨氏模量的张量元

E^*	复杨氏模量
E_f^*, E_m^*	分别是纤维的和基体的复杨氏模量
ΔE	YBCO 中氧位置间的势能差
f	共振频率；已转变的分数
F	扰动场
F_b	位错-钉点间的结合力
G	剪切模量
g	比吉布斯(Gibbs)自由能
H	激活焓
H_{c1}, H_{c2}	临界磁场(超导电性)
H^B	间隙杂质-位错间的结合焓
H_i^B	位错和间隙杂质 i 间的结合焓
H_{eff}	有效焓
H_k	单弯结形成焓
H_k^m	弯结迁动焓
H_i^m	间隙杂质 i 的迁移焓
H_1, H_5	YBCO 中氧跳动的激活焓
H^*	协同弛豫过程的焓
H_{SK}	Snoek-Kōster 峰的激活焓
H_γ	γ 峰的激活焓
ΔH_p^i	控制间隙杂质 i 固溶度的沉淀焓
I, I_s	磁化强度，饱和磁化强度
$J; J', J''$	柔度，柔度的实部和虚部
J_d	动态柔度
J_U, J_R	分别是未弛豫(或瞬时)和弛豫柔度
k	玻尔兹曼常量；热导
$\mathbf{k}$	波矢
l, L	位错圈长度
l	簧片长度
m	质量
m, m_1, m_2	幂律指数
M	模量
M, M_{ij}	模量，模量的张量元
n	幂律指数；扩展指数函数的指数；耦合常数(对于协同过程)
N, N_i	(杂质)浓度、在位置 i 的间隙杂质浓度
$\overline{N}_1$	在位置 1 的间隙杂质平衡浓度
N_0	间隙杂质总浓度
p	序参数

Q	品质因数
Q_{max}	最大品质因数
R	响应
s	比熵
t	时间;厚度
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_d	脱钉温度
T_t	相变温度
T_γ	γ-峰温度
u	位移
$\mathbf{u}$	极化方向(机械波)
$U(B)$	电阻率的激活焓(超导电性)
U_0	激活焓
V	体积
v_f, v_m	分别是纤维的和基体的体积分数
v_r	相对于晶体点阵的 FLL 速度
w	比内能;再取向速率
w_0	在 $T\to\infty$时的再取向速率
w_{el}^M	在一个循环中储存的最大弹性能
Δw	每循环耗散的能量
W	机械能
W_i	系统中单元 i 贡献的机械能
W_L, W_T, W_{LT}	分别是纵向的、横向的和剪切的应变能
W_s	系统的机械能
$x; x', x''$	位移;位移的实部和虚部
x, y	化学剂量比的变量
X_k	弯结平均自由程
x_M	最大位移
x_n, x_{n+1}	衰减振动的连续振幅
x_1, x_2, x_3	立方体轴
y	位移
$\alpha; \alpha', \alpha''$	广义模量或柔度;它们的实部和虚部
α	线热膨胀系数;Labusch 参数;磁滞系数;和对称有关的常数
α, β	数字常数
α_n	机械振动共振频率系数
Γ	粘滞耗散系数(FLL 运动)
Γ_k	弯结对的形成频率

γ	衰减
δ	对数减缩率
Δ	弛豫强度
ϵ	应变
ε^t	(无应力)相变应变
θ,Φ	相角
θ	纤维取向角
Λ	位错密度
λ	磁致伸缩应变
λ_i	点缺陷在 x_i-方向引起的应变
$\Delta\lambda_1$	每单位浓度 N_1 在 x_1-方向引起的应变
μ_0	真空导磁率
ν,ν_{ij}	泊松(Poisson)比,泊松比的张量分量
ν_0	试探频率
ξ	序参数
ρ	电阻率;密度
σ	(正)应力
σ_c	临界应力
σ_L,σ_T	分别是纵向和横向应力
τ	(剪切)应力;弛豫时间
τ_0	极限弛豫时间
τ^*	协同过程中的弛豫时间
$\langle\tau_{relax}^{-1}\rangle$	平均倒弛豫时间
Φ_i	系统中单元 i 贡献的阻尼
Φ_L,ϕ_T,ϕ_{LT}	分别是纵向的、横向的和剪切的阻尼贡献
Φ_s	系统的阻尼
Φ_{tot}	总阻尼
ψ	响应函数
ω	角频率
ω_c	临界角频率
ω_M	阻尼最大时的角频率
ω_0	共振角频率
b. c. c.	体心立方的
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BSCCO	铋锶钙铜氧化合物
DC	直流(电)
f. c. c.	面心立方的
FLL	磁通线点阵(超导体)

GKM	几何弯结迁动
h. c. p.	六角密堆的
HIDAMAT	高阻尼材料
KPF(M)	弯结对形成(和迁动)
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
ppm	百万分之一
SAS	标准滞弹性固体
SAW	表面声波
SK	Snoek-Köster
TAFF	热协助的磁通流动
TBCCO	铊钡钙铜氧化合物
VLSI	超大规模集成电路
YBCO	钇钡铜氧化合物

• p. 165 •

12.1 引　言

机械谱学，特别是自1948年Zener的经典专著发表以来，对材料科学领域做出了广泛的贡献(Zener，1948)。

实质上，机械谱学提供固体机械响应(或称力学响应)的两个特征量，即弹性模量和机械能耗散量。

由于使用这种实验工具的科学家有着广泛不同的背景和兴趣，在文献中机械谱学就有了各种各样的名称，如物理声学、超声衰减、内耗、动态力学分析、阻尼和滞弹性等。这种多样性不仅势必会掩盖它们潜在的一致性，也是采用不同的测量单位和不同的实验数据表达方式的原因，而且它还妨碍了对下面这些事实的认识，即机械谱学常常可以用其它领域中使用的数学工具处理问题，并且它所提供的信息能够做为其它技术所获信息的补充。事实上，机械效应在材料行为中是极其普遍的，这就使人们能够用机械谱学研究材料的多种特征。它们不仅直接和机械性能，而且还可以和电的、磁的或化学的性能有关。

机械谱学的特点之一是广泛出现的非线性。这一方面为材料行为的研究开辟了更多的可能性，但是另一方面却使建立理论模型的工作更加困难。建立模型时，人们总想用最少的变量描述固体材料(甚至复合材料)的性能。但是在非线性出现的情况下，为了正确描述材料的机械行为，人们不仅要解决材料常数对温度和频率的依赖关系，而且还必须面对非线性，这就是说，必须考虑在整个固体内部应力分布的非均匀性。

因此在本章，我们将试图对机械谱学提出一个统一的方法，并概述目前可利用的主要实验技术和为表征实验的响应所使用的不同量度，然后讨论对观测的机械谱可能有所贡献的主要机制，最后以若干实例研究结束本章，以便说明机械谱学在特殊类型材料研究中的应用。

12.2 机械谱学

机械谱学研究固体受到机械作用时的机械响应。由于作用的水平足够低，以致不会引起固体的永久形变和破坏。这就是说，人们不考虑断裂或范性形变，而仅对应力和应变间的关系以及能量耗散效应感兴趣，甚至在微屈服水平或小振幅疲劳条件下，也是如此。

• p. 166 •

形式上，像任何其它的谱学一样，人们可以这样来认识机械谱学。设想一个物理系统，受到扰动场F的作用，导致一个响应R(图12-1)(Magalas和De Batist，1993)。扰动场的作用是诱导了一个新的，但不要求系统必须瞬时就能达到的平衡态。当趋近平衡的速率是有限的时候(即相应的“弛豫时间”不是零)，在响应和扰动之间就存在一段间隙。而对于周期性实验，在响应对扰动的图中就得到一个滞后回线。即使在能够瞬时达到平衡态的情况，只要状态反向变化所

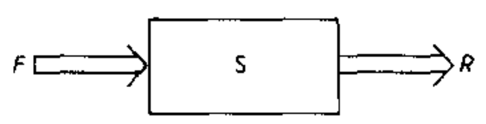


图12-1　一个物理系统，受到扰动场F的作用并产生响应R的示意图

需的扰动水平不同于正向变化的，也将得到滞后。既然滞后意味着能量的耗散，这就是说，把响应和扰动联系起来的广义模量或柔度是一个复数量 α，

$$F = (\alpha' + i\alpha'')R \tag{12-1}$$

如果扰动 F 是应力，那么响应 R 就是应变，α 就是广义模量；反之，当 F 是应变时，R 是应力，α 是广义柔度。

一般地，α' 和 α'' 都是时间、频率、温度和材料微观结构的函数；对于非线性行为，它们还是场 F 的函数。

当然，也可以在时间畴中研究向平衡态的趋近，这就是说，扰动场是恒定的。在这样的条件下，响应将与时间有关，并且趋近平衡的速率将是 α' 和 α'' 的函数。

这样，人们可以大致对许多可能的实验方法分类，每一种方法产生一组关于这个系统的特殊信息。

12.2.1 实验方法

12.2.1.1 时间畴

在时间畴的实验中，人们可以用应力控制或应变控制。图 12-2(a)和(b)分别示意地描述了系统在这两种可能条件下的响应。图 12-2(a)代表蠕变(对于应力≠0)和机械后效(对于应力=0)，而图 12-2(b)代表应力弛豫型的响应。原则上，这二种静态实验中的任何一种都可用来决定材料的响应特征。在线性机制的情况下，这个响应函数 $\psi(t)$ 取指数函数的形式：

• p. 167 •

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n \tag{12-2}$$

式中，τ 是弛豫时间，n 是介于 0 和 1 之间的常数，$n=1$ 相应于众所周知的德拜弛豫(Debye，1929)，而 $n \neq 1$ 导致所谓的扩展指数函数[或 KWW 函数(Kohlrausch，1874；Williams 和 Watts，1970)]。当然，不同的过程将导致不同的弛豫时间。不仅如此，即使对一特定的过程，在恒应力和恒应变实验中所观测的弛豫时间，一般地也是不同的。

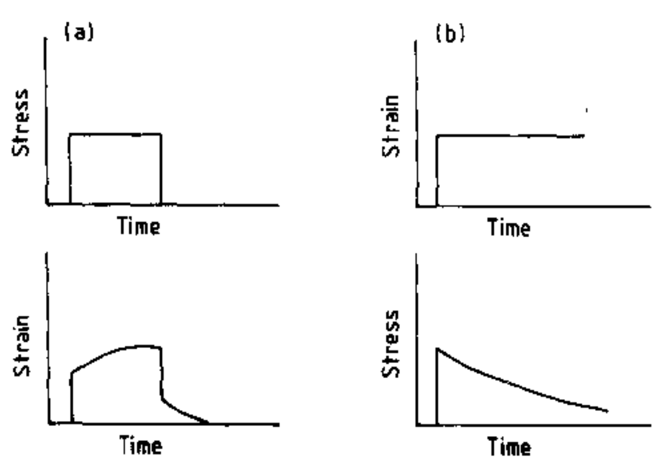


图 12-2 在应力控制(a)和应变控制(b)下，应力和应变在时间畴中的发展

12.2.1.2 频率畴

静态实验的固有缺点是难以获得必要的精度。因此，最好是使用周期技术进行机械谱学研究。按照(机械)扰动场波长和试样相关尺寸间的比例，人们可以区分亚共振、驻波(共振)和行波三种实验。

亚共振实验

考虑一个机械谱学实验所用的力学模型，为了简化起见，其中已经分离了质量 m 和模量（柔度）α 的功能，如图 12-3。相应的运动方程然后是

图 12-3 带有质量 m 和复模量 α 并受到周期力 F 作用的力学模型

$$m\ddot{x} + (\alpha' + \mathrm{i}\alpha'')x = F \tag{12-3}$$

利用单频率（“单色的”）探测场 $F=F_0\exp(\mathrm{i}\omega t)$，就得到解 $x=(x'-\mathrm{i}x'')\exp(\mathrm{i}\omega t)$，其中

$$\begin{aligned} x' &= \frac{\alpha' - m\omega^2}{(\alpha'')^2 + (\alpha' - m\omega^2)^2}F_0 \\ x'' &= \frac{\alpha''}{(\alpha'')^2 + (\alpha' - m\omega^2)^2}F_0 \end{aligned} \tag{12-4}$$

和

$$\tan\theta = \frac{x''}{x'} = \frac{\alpha''}{\alpha' - m\omega^2}$$

此处 θ 是驱动场 F 和系统响应 x 之间的相角。对于一个给定的 F，从实验上测定 x，就可以推导出材料的特征量 α' 和 α''（它们可以联合表示为一个相角 Φ，此处 $\tan\Phi=\alpha''/\alpha'$）[利用 $x^2=(x')^2+(x'')^2$]：

$$\begin{aligned} \alpha' &= m\omega^2 + \frac{x'F_0}{x^2} \\ \alpha'' &= \frac{x''F_0}{x^2} \end{aligned} \tag{12-5}$$

和

$$\tan\Phi = \frac{\alpha''}{\alpha'} = \frac{x''F_0}{x'F_0 + m\omega^2x^2}$$

显然，如果频率大大低于系统的机械共振频率（即 $m\omega^2 \ll \alpha'$），那么 $\tan\theta$ 就减化为 $\tan\Phi$。这样，由测量 x 的相位和幅值，就立即可以得到有关的复模量。反之，不是用应力控制，而是用应变控制，就使人们能够测定复柔度。

· p. 168 ·

亚共振实验显示的主要优点是允许实验能够在下面的两种情况下进行：一种是温度恒定，而频率在一个范围内变化并且能准确测定；另一种是频率恒定，而温度扫描。正如后面将要讨论的，这就避免了在实验结果的解释和曲线的分析方面的许多困难。虽然如此，但是由于高精度的测量小相角颇为困难，在机械谱学领域，更广泛使用的还是共振实验。

驻波实验

把共振条件，$m\omega^2=\alpha'$，代入方程(12-4)，得到 $x'=0$，$x''=x=F_0/\alpha''$，因此 $\tan\theta=\infty$。从 $\alpha''=F_0/x$，也就直接得到了复模量的虚部 α''。另外，让我们考虑共振系统的品质因数。当 $\tan\Phi$ 足够小时，容易导出：

$$Q^{-1} \equiv \frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \tan\Phi \tag{12-6}$$

式中，$\Delta\omega$ 是两个特定频率的差，在此频率，x^2 等于最大值 $x_M^2=F_0^2/\alpha'^2$ 的一半。

测定复楷 一个方法是借助于自由衰减实验，这相应于方程(12-3)中的 $F=0$，并导致形式为

$$x = x_0 \exp\left(i\omega - \frac{\omega\delta}{2\pi}\right)t \tag{12-7}$$

的解。此处 $\delta=\ln(x_n/x_{n+1})$ 是对数减缩率（x_n 和 x_{n+1} 是衰减振动的两个连续振幅）。不难看到，对于 $F=0$，

$$\begin{aligned} \omega^2 &\approx \frac{\alpha'}{m}\left(1 + \frac{1}{4}\tan^2\Phi\right) \\ \delta &= \frac{\pi\alpha''}{m\omega^2} \approx \frac{\pi\tan\Phi}{1 + (1/4)\tan^2\Phi} \end{aligned} \tag{12-8}$$

最后，让我们按照复模量考虑和材料振动状态有关的能量。这是一个很有用的方法。内能的变化可以一般地表示为

$$\mathrm{d}w = \sigma \mathrm{d}\varepsilon \tag{12-9a}$$

其中

$$\sigma = (\alpha' + i\alpha'')\varepsilon \tag{12-9b}$$

利用 $\sigma=\sigma_0\sin\omega t$ 和 $\varepsilon=\varepsilon_0\sin(\omega t-\Phi)$，就得到每周耗散的能量 Δw 和一个循环中储存的最大弹性能，w_{el}^M。它们的表达式如下：

$$\begin{aligned} \Delta w &\equiv \int \sigma \mathrm{d}\varepsilon = \pi\sin\Phi = \pi\alpha''\varepsilon_0^2 \\ w_{el}^M &\equiv \int_0^{\pi/2} \sigma \mathrm{d}\varepsilon \approx \frac{1}{2}\cos\Phi = \frac{1}{2}\alpha'\varepsilon_0^2 \end{aligned} \tag{12-10}$$

因此，

$$\tan\Phi \approx \frac{1}{\pi}\frac{\Delta w}{2w_{el}^M} \tag{12-11}$$

行波

借助于波动方程，最容易进行行波的讨论。波动方程：

$$\rho\ddot{u} = \frac{\partial\sigma}{\partial x} \tag{12-12a}$$

此处 ρ 是材料密度，u 是位移（假设在 x-方向），于是应变 $\varepsilon=\partial u/\partial x$。利用方程(12-9b)中的关系，可以从方程(12-12a)中消去应力 σ，于是

• p. 169 •

$$\rho\ddot{u} = (\alpha' + i\alpha'')\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{12-12b}$$

把这个波动方程的解写成如下形式：

$$u = u_0 \exp\left(-\gamma x + i\omega t - \frac{i\omega x}{c}\right) \tag{12-13}$$

就能将材料常数 α' 和 α'' 表示为 ω，c 和 γ 的函数，后面这些量都是实验上可获得的，

$$\begin{aligned} \alpha' &= \rho c^2 \\ \alpha'' &= 2\frac{\rho c^3\gamma}{\omega} \end{aligned} \tag{12-14}$$

上面讨论了频率畴中可用于测定复模量(柔度)的实验方法。归纳起来,下面这些量常在机械谱学领域中使用:

亚共振:相角 $\Phi,\sigma_0/\varepsilon_0$;

共振: $Q^{-1},\delta,\sigma_0/\varepsilon_0$ 和共振频率,$\Delta w/w_{el}^{M}$;

行波: 波速 c 和衰减 γ。

这些量之间的相互关系,至少在 α''/α' 比较小时,可以表示如下:

$$\tan\Phi = Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{\Delta w}{2\pi w_{el}^{M}} = \frac{2c\gamma}{\omega} \tag{12-15}$$

当然,一般地,α' 和 α''都是实验条件,例如频率、温度、应力(应变)水平、时间等等的函数。依赖于欲研究材料的特殊性能,人们必须选择一种或几种最适宜的实验方法。对于线性过程,基本的变量是时间(对于静态实验)或频率(对于动态实验)。但是,正如后面将要指出的,通常,时间和频率都是通过一个与材料有关并且依赖于温度的特征时间(弛豫时间)度量的,这就使温度成为一个非常有用的实验参数。时间或频率和弛豫过程之间的这种联系将借助于所谓"标准滞弹性固体"予以说明。

对于导致非线性响应的那一类机制,基本的变量应该是振幅。显然,这对于进行实验的方式也将会有影响:既然 Q^{-1},δ 和 γ 的测量意味着共振曲线应是对称的或者振幅的衰减应是指数式的,那么对于非线性情况,这些量就不再是 α 的合理的量度。

12.2.2 标准滞弹性固体

为了把机械弛豫同介电弛豫的德拜模型(Debye,1929)作类比,Zener(1948)首先提出了标准滞弹性固体(SAS)的概念,他当时使用"标准线性固体"的名称。利用热力学方法推导 SAS 的应力-应变关系是颇有益处的。除了和固体机械行为有关的基本热力学状态函数,即应力(σ)和应变(ε)外,Zener 还引入了两个更深一层的状态参数,即序参数,ξ,和它的共轭变量,亲和力 A,因此单位体积的吉布斯自由能将是 σ,T 和 ξ 的函数:

$$g = g(\sigma,T,\xi)$$

再引入熵 s,就有

$$dg = -\varepsilon d\sigma - s dT - A d\xi \tag{12-16}$$

• p.170 •

相对于 $\sigma=0,T=T_0$ 和 $\xi=0$ 的参考态,按泰勒级数展开 g,得到

$$g(\sigma,T,\xi) = g(0,T_0,0) - \frac{1}{2}J_U\sigma^2 - a\sigma\xi + \frac{1}{2}b\xi^2 + c\xi^4 + d\sigma^4 + \cdots \tag{12-17}$$

J_U,a,b,等等是材料的性能,它们的严格本质依赖于处理对象的特殊物理细节,在做了下面的分析后,将逐渐明确起来。

既然人们在这里仅对线性过程感兴趣,因此将忽略高次项,只保留二次项。当然,不必把这种方法仅限制到二次项,例如相变效应通常就可以用高次项来处理。

利用方程(12-17)的二次项形式,人们得到因变量 ε 和 A:

$$\varepsilon = -\frac{\partial g}{\partial\sigma} = J_U\sigma + a\xi \tag{12-18}$$

$$A = -\frac{\partial g}{\partial\xi} = a\sigma - b\xi \tag{12-19}$$

方程(12-18)表明,除了弹性的贡献 $J_U\sigma$[J_U是非弛豫(或瞬时)柔度]外,应变还包含滞弹性的贡献 $a\xi$,此处 a 表示状态参数 ξ 和应变间的耦合。在这里使用标准符号 J 代表柔度,而不像方程(12-1)中那样用符号 α,在那里 α 既可以代表柔度,又可以代表模量。

在 ξ 和力学量之间的耦合意味着,施加一个恒定的非零应力将诱导 ξ 的一个非零平衡值 $\bar{\xi}$。平衡确实意味着 $\mathrm{d}g=0$,这个条件再加上 $\mathrm{d}\sigma=\mathrm{d}T=0$ 和 ξ 不能够瞬时变化的假设,就导致 $A=0$,因此利用方程(12-19)就得出:

$$\bar{\xi}=\frac{a}{b}\sigma \tag{12-20}$$

和

$$A=b(\bar{\xi}-\xi) \tag{12-21}$$

换句话说,亲合力是驱动 ξ 朝向其平衡值变化的作用力。线性的假设意味着偏离平衡很小。对这种情况,人们可以假设趋向平衡的速率和亲合力成正比:

$$\dot{\xi}=mA=mb(\bar{\xi}-\xi) \tag{12-22}$$

联合方程(12-18)、(12-19)、(12-21)和(12-22)得到 σ 和 ε 之间的如下关系:

$$\varepsilon+\tau_\sigma\dot{\varepsilon}=\tau_\sigma J_U\dot{\sigma}+J_R\sigma \tag{12-23}$$

其中 $\tau_\sigma=(mb)^{-1}$和

$$J_R=J_U+\frac{a^2}{b}=J_U+\Delta J$$

在静态条件下,解方程(12-23)得到:对于 $\sigma=\sigma_0=c^t$,有

$$\varepsilon=\sigma_0\left[J_R-\Delta J\exp\left(-\frac{t}{\tau_\sigma}\right)\right] \tag{12-24a}$$

对于 $\varepsilon=\varepsilon_0=c^t$,有

$$\sigma=\varepsilon_0\left[J_R^{-1}+\frac{\Delta J}{J_UJ_R}\exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right)\right] \tag{12-24b}$$

这两种情况的解都表明,从以 J_U(未弛豫柔度)表征的瞬时响应水平向以 J_R(弛豫柔度)表征的完全弛豫响应水平的发展,其速率由 τ_σ(对于恒应力情况)或者 $\tau_\varepsilon=(J_U/J_R)\tau_\sigma$(对于恒应变情况)决定。对于简谐的应力和应变变化,例如,$\sigma=\sigma_0\exp(\mathrm{i}\omega t)$,相应于复柔度 $J=J'-\mathrm{i}J''$和 $\tan\Phi=J''/J'$,有 $\varepsilon=\varepsilon_0\exp[\mathrm{i}(\omega t-\Phi)]$。对这种情况人们发现:

• p. 171 •

$$\tan\Phi=\frac{\Delta J}{J}\cdot\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\equiv\Delta\cdot\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{12-25}$$

和

$$J_d\equiv\frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}=[J^2(1+\omega^2\tau^2)^2+(\Delta J)^2\omega^2\tau^2]^{1/2}\cdot\left[\frac{J_U}{J}+\frac{J}{J_U}\omega^2\tau^2\right]^{-1} \tag{12-26}$$

此处已引入了弛豫强度 Δ 和动态柔度 J_d,并且还引入了

$$\tau^2=\tau_\sigma\tau_\varepsilon,\qquad J^2=J_UJ_R \tag{12-27}$$

显然,复柔度的实部和虚部都是变量 $\omega\tau$ 的函数。动态柔度 J_d作为 $\omega\tau$ 的函数,从 $\omega\tau=0$ 时的完全弛豫数值 J_R变到相应于 $\omega\tau=\infty$的未弛豫数值 J_U。在 $\omega\tau=\infty$的情况下,应力-应变的变化是如此之快,以致完全不能发生弛豫。在另一方面,用 $\tan\Phi$ 量度的能量耗散,作为 $\omega\tau$ 的函数,描绘出一个峰。当对 $\ln\omega\tau$ 作图时,这个峰是对称的,并且在 $\omega\tau=1$ 处出现最大

值，$\Delta J/(2J)$。峰的自然半宽度是$\Delta(\omega\tau)/(\omega\tau)_{max}\approx 3.5$。这样的峰常常称作德拜峰。

为了用动态机械谱学实验描绘出这样的弛豫峰，必须能够改变$\omega\tau$，此处ω是外部控制的实验参数，而τ依赖于欲研究的物理过程。如果有可能保证τ是恒定的，那么就需要使频率在几个数量级范围内扫描。显然，这就意味着要利用亚共振实验或行波实验。虽然对于受迫振动的情况，实现频率的连续变化不是太困难，但是对于行波实验，仅能得到一组有限数目的分立频率，这是因为行波的产生通常是利用在共振条件下工作的(压-电)换能器。另一种方法是利用弛豫时间通常对温度的强烈依赖性，在固定频率下，实行温度扫描。这种实验可以在亚共振条件下进行，此时的频率可以独立固定，也可以在共振条件下进行，此时的频率是近似固定的。但是，在共振型实验中，应当考虑到，由于弹性模量(以及试样尺寸)和温度有关，共振频率将不是严格恒定的。当弛豫强度随温度变化时，还会出现更复杂的情况，这可从方程(12-25)看出。对于$\omega\tau$的依赖关系意味着，$\tan\Phi$相对于温度的倒数是对称的。如果弛豫强度随温度变化，这种对称性将受到破坏。

12.2.3 实验设计

在12.2.1节已经指出，机械谱学可用的频率范围确实是非常宽的。但是要完全覆盖这样宽的范围，则需要各种类型的不同试样和几何形状。

在设计特定的实验时，除频率外，还可以考虑几个其它的变量。这些实验参数中最重要的是应力(应变)幅、时间、温度、加热(冷却)速率和附加的偏场。

· p. 172 ·

当所研究的机械谱学效应是由包含着非线性的过程引起的时候，研究对应力(或应变)幅的依赖关系就能够获得有关这种非线性的信息。显然，这不仅在和晶体材料进入范性状态有关的效应研究中，而且在界面动性的领域都是极其重要的。

测量对时间的依赖关系，将使人们能够研究材料微观结构状态的发展变化。例如，用高能粒子连续照射或辐照时，由于缺陷交互作用将导致沉淀、再结晶、位错钉扎等等微观结构状态的变化。这种和时间有关的效应也是机械谱学特有的。实际上，进行机械谱学(MS)实验本身就可能引起缺陷分布的变化，进而引起材料响应的变化。

热影响的测量将有助于研究热激活弛豫效应。例如，在标准滞弹性固体中列举的那些效应。加热(冷却)速率实验对相变过程中有时观测到的热滞后效应的研究是很有用的(见12.4.5节)。

最后，在很多情况下，偏场的使用可能是很有意义的。在MS实验中使用的探测场，本质上当然是机械场。然而这里的偏场是指，在探测场之外，另加的扰动场。一个易于明了的例子是，在研究磁弹性时所加的磁场(也见12.4.5节)。但是，比较特殊的例子是，为了研究位错动力学使用机械偏场。利用低频偏场使位错产生很大范围的位移，而用行波机械谱学实验中产生的高频小振幅振动对其进行检查。利用这种技术，有可能研究低频疲劳过程以及各种类型的位错点缺陷交互作用效应(Gremaund 等，1985；Fougères 等，1987)。通过测量材料中传播的高频脉冲的谐波成分，这种方法也可以用来处理位错动力学行为中的非线性(Wang 等，1981)。

总结这些引言部分，可以得出如下结论：机械谱学，对于鉴别决定(固体)材料行为的特殊物理过程，确实可以做出极有价值的贡献。但是，必须认识到，在机械谱学领域中，实

验的设计是相当困难的。正如上面所述和下面将要说明的，一般地，人们必须考虑和所研究的材料性能特别有关的许多实验参数。还必须强调，实验上总是要测量复数广义敏感性（复模量或复柔度）的实部和虚部，研究可能出现的非线性和在非等温实验的情况下考察不同加热（冷却）速率的效应。

当然，材料行为的复杂性也意味着，机械谱学通常是不能够单独提供完整答案的。它也需要有来自其它实验技术的证据支持。但是在许多情况下，机械谱学可能提供的信息是如此特殊而且详细，以致它们不可能用任何其它方法获得。

12.3 机械谱学可观测过程的物理机制

· p. 173 ·

材料中出现的微观结构变化常和加到试样上的机械应力发生耦合。对于这种情况，机械谱学是很适用的研究工具。显然，这样的耦合是极为普遍的，几乎无处不在。因此寻找几乎没有机械能耗散的材料和场所是颇具挑战性的。这样，在设计机械谱学实验和对实验结果进行解释时，主要的问题是如何鉴别并分开很多不可避免会出现的对阻尼的贡献。

既然材料的某些行为和阻尼机制有关，为了了解材料此类行为的特殊差异，最好是先考虑几种典型的响应。这些响应的范围从声子扩散，中间包括点缺陷再取向、位错效应、边界过程和相变，一直到粘弹性的和塑性的形变以及断裂萌生。这将允许人们能够为确定的研究目的选择适宜的实验条件。最后将用许多各具特色的“实例研究”说明机械谱学的能力。

12.3.1 热弹性弛豫

把方程(12-16)简化为仅保留力学量和热学量的情况，就很容易定性地讨论热弹性耦合过程。类似于描述标准滞弹性固体行为时使用的分析指出，固体的应变一般地将包含两方面的贡献，一个决定于外加机械应力场，另一个决定于外加的“热应力”（温度梯度，热流）。正如 Zener 指出的(1948)，如果引入热弛豫时间 τ，用来表示温度波动趋向平衡的速率，即$\dot{\overline{\Delta T}}$，和这种波动程度之间的比例关系，即

$$\dot{\overline{\Delta T}} = -\frac{\Delta T}{\tau} \qquad (12\text{-}28)$$

那么就能够直接得到一个类似于标准滞弹性固体的应力和应变之间的关系[方程(12-23)]。

弛豫强度 Δ，则由

$$\Delta = \frac{\alpha^2 T}{J_U C_v} \qquad (12\text{-}29)$$

给出。此处 α 是线热膨胀系数，T 是温度，J_U是未弛豫柔度，C_v是单位体积比热。

弛豫时间由试样几何尺寸和振动模式决定：

$$\tau \propto \frac{d^2}{D} \qquad (12\text{-}30)$$

式中，$D=k/C_v$是热扩散系数（k 是热传导系数），d 是试样中温度波动跨越距离的尺度。

· p. 174 ·

在机械谱学实验中，由于试样中建立起来的振动应力有个分布，热弹性耦合将引起温度的波动。对于多晶材料，各向同性的弹性和热弹性将导致这样一种温度波动，它的弛豫应产生一种其峰值位于 $\omega d^2/D=3\pi^2$ 的机械能耗散，此处 d 是平均晶粒尺寸，ω 是角频率，除来自这些晶间的热流外，热弹性弛豫也可以由受拉伸区域和受压缩区域之间的热流引起。对于纵振动和横（弯曲）振动，情况都是如此。对于纵振动情况，仅仅在行波条件下，且频率足够高时，才能期望有可观测的阻尼，此时距离 d 相应于应力波的波长。但是对于弯曲振动，应力梯度和因此产生的温度梯度在试样的厚度方向上出现，可观测的阻尼在频率比较低时（10－1000Hz）就能出现。Berry（1955）用 α-黄铜簧片做的实验表明，实验和理论符合得非常好。事实上，可以用弯曲振动中的热弹性弛豫做为机械谱仪的独立定标（即验证它的背景阻尼是否小到可以忽略的程度）。Wren 和 Kinra（1990）用振簧装置所获得的结果说明了这个问题，参见图 12-4。

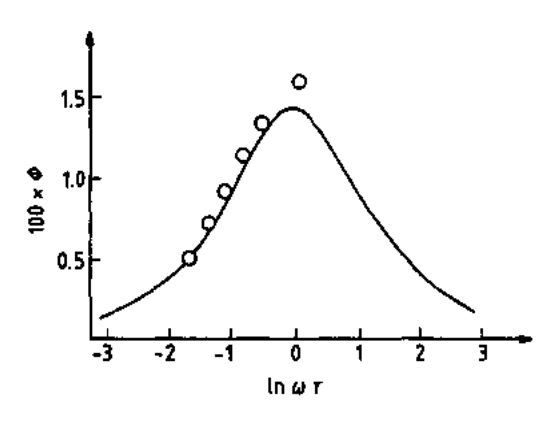


图 12-4　铝中的热弹性阻尼，理论值（实线）和实验观测值（○）的比较。频率范围在 8－48Hz 之间，由已知纯铝的热弹性性能决定的弛豫时间 τ＝3.6ms[取自 Wren（1990）]

12.3.2　点缺陷再取向

晶体中的点缺陷（无论是杂质还是内禀缺陷，也无论是单个缺陷还是成簇的缺陷），如果在应力作用下能产生附加的且与时间有关的应变，那么它们都能够产生标准滞弹性固体的行为。Nowick 和 Berry（1972）已经详尽地发展了关于这些过程的形式处理。实验上第一个从事这类研究的是 Snoek（1939），他用自己的名字命名和少量固溶在 b.c.c. 金属中的间隙杂质（C，N，等等）再取向有关的弛豫效应。这是一个相对简单的系统。但是从它却可以得到和任何类型晶体中的任何类型的点缺陷有关的基本特征，因此常常把它作为介绍一般形式理论的范例。

12.3.2.1　Snoek 弛豫

通常认为，在体心立方金属中，例如在铁中，像碳或氮一类的间隙杂质占据着八面体位置(图 12-5)。由于这个间隙杂质原子和它的最近邻母体点阵原子间的距离不等，围绕每个间隙原子就产生了一个具有四角对称的应力（应变）场，它的主四重对称轴沿立方轴之一的 x_1，x_2 或 x_3。因此人们必须在总浓度 N_0 不变的条件下，区分 3 组间隙杂质原子，它们的浓度分别是 $N_i(i=1,2,3)$，并且有

·p.175·

$$N_0=\sum_i N_i \qquad (12\text{-}31)$$

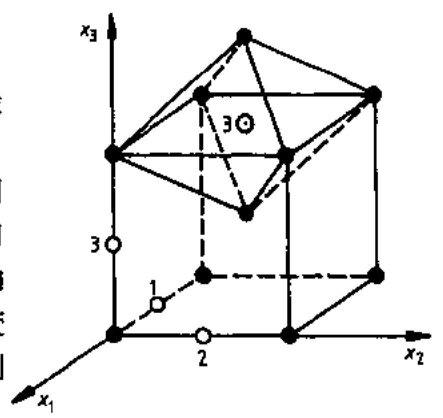


图 12-5　有 3 种类型（晶体学上等价）间隙位置（1，2，3）的 b.c.c. 金属示意图，指出了间隙原子的八面体坐标

当然，在没有内应力或外加应力时，所有的间隙

位置都是等价的，并且在平衡条件下，三组位置将以同样的几率被占据。

现在，假设在 x_1-方向上施加一个单轴拉伸应力 σ。这样，相对于位置 2 和 3，位置 1 上的间隙杂质原子将成为有利的，如图 12-5 指出的。因此，浓度 N_1 将增加，而 N_2 和 N_3 将减小。由于每组间隙杂质原子都有和它相伴随的应变场，间隙杂质原子的再分布就在 x_1-方向上产生了附加应变：

$$\varepsilon(x_1) = J_U\sigma + \Delta\lambda_1\Delta N_1 \tag{12-32}$$

此处 $\Delta N_1 = N_1 - N_0/3$ 是应力诱导的 N_1 的变化，$\Delta\lambda_1 = \partial\varepsilon(x_1)/\partial N_1$ 是每单位浓度 N_1 在 x_1-方向上的应变。

和前述一样，人们可以假设趋近平衡的速率正比于对平衡的偏差

$$\dot{N}_1(t) = \frac{1}{\tau}[\overline{N}_1 - N_1(t)]$$

此处 τ 和杂质原子再取向的速率 $w = w_0\exp[-H/(kT)]$ 有关（再取向是热激活的，激活焓是 H）。按照方程(12-24)和(12-25)，弛豫强度，Δ，由 $\Delta\lambda_1 \cdot \Delta N_1/\sigma$ 决定，即

$$\Delta = \alpha\frac{\Delta\lambda_1}{JkT}N_0 \tag{12-33}$$

式中，J 是柔度，k 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度，α 是比例因子，它决定于点缺陷相对于母体晶体的对称性和应力 σ 对再取向速率的影响。正如在图 12-6 中建议的，常常可以假设，控制再取向速率的激活焓，H，对 σ 有线性依赖关系。

总结上述讨论，可以看到，这个简单的模型使人们能够借助于标准滞弹性固体描述晶体中点缺陷的应力诱导再取向。因此机械谱学可以用来获得和所研究系统的弛豫特征有关的信息（弛豫强度，弛豫时间）。下面我们将更详细地讨论这些问题。

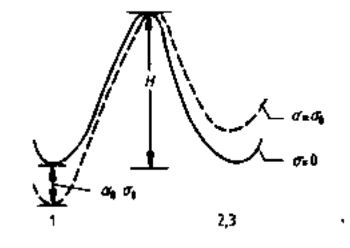


图 12-6 b.c.c.金属中占据八面体位置(1,2 或 3)的间隙杂质原子势能示意图。沿 x_1 单轴拉伸应力 σ 对势能垒高度 H 的影响（$\Delta H = \alpha_0\sigma_0$，假设正比于 σ）



12.3.2.2 弛豫强度

从方程(12-33)可以看到，点缺陷弛豫机制的弛豫强度正比于：

- 点缺陷浓度，N_0
- 每个点缺陷产生的应变场，$\Delta\lambda_1$
- 温度的倒数
- 与系统对称性特征和探测应力取向有关的因子，α

• p. 176 •

当然，Δ 和 N_0 的比例关系，仅仅对占据特殊晶体学位置的那部分点缺陷才有效，即通过特殊的再取向机制能够产生所观测的 Snoek 型阻尼峰的那部分点缺陷。这就意味着杂质原子必须是在固溶体中；不在固溶体中的，例如偏聚到位错或晶界并且与它们结合的，或者作为第二相存在的杂质是不会对 Snoek 峰有贡献的。因此，在测量固溶体中“自由”杂质的含量和研究热机械时效，如应变时效效应时，机械谱学可能是一个非常有用的工具。事实上，正如将在和位错有关的过程一节讨论的，和位错交互作用的点缺陷将导致另外的阻尼峰，例如所谓的 Snoek-Köster 峰。常常利用 Snoek 峰和 Snoek-Köster 峰之间的互相

消长，研究合金各种各样的机械行为。特别是在应变时效动力学的研究中，已经非常广泛地使用了机械谱学。这种研究是建立在应变时效对锯齿型范性流变（Schwarz，1985），对Snoek阻尼和对与振幅有关的位错阻尼（Nowick和Berry，1972，Schwarz，1985）的影响的基础上的。应变时效是与杂质原子在点阵位置和位错位置之间的再分布有关的。根据引起应变时效的扩散过程的持续时间和几何学，已经提出了几种不同的时间依赖关系，例如Harper（1951）建议的$t^{2/3}$幂律关系。

Δ和N_0之间的比例因子包含比应变贡献，$\Delta\lambda_1$，和与对称有关的常数，α，$\Delta\lambda_1$是点缺陷弹性偶极子强度的量度。显然，当点缺陷产生的应变场是球对称的时候，$\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3$，就不可能期望有应力诱导再取向。相似地，当偶极子强度小时（也就是，例如，当$\Delta\lambda_1=\lambda_1-\lambda_2$小时），应力诱导的滞弹性应变，$\Delta\lambda_1\Delta N_1$也小，因此弛豫强度也小。这就是为什么像碳和氮这样的间隙杂质通常能引起可观的Snoek峰，而氢间隙原子就很难通过Snoek峰探测到的理由（Birnbaum，1977）。

和对称有关的常数α代表下面两方面的考虑，一个是每个点缺陷和母体点阵的组合是用它自己特有的弹性偶极子与母体晶体对称性的关系表征的，另一个是不同取向的应力将诱导不同的缺陷再取向响应。Nowick和Berry（1972）详细讨论了控制预期系统响应的选择规则。当然，在多晶材料中，人们必须涉及α的权重平均并且不可能再预期有取向的依赖性。但是，在另一方面，使用单晶试样，将允许人们（例如，为了决定一个点缺陷在特殊母体点阵中的对称性质）全面考察选择规则。

最后，弛豫强度的温度依赖性提醒人们必须小心从事。显然，为了描绘出其Δ随T^{-1}变化的弛豫峰，最佳的方法是利用等温实验，也就是改变频率的方法。但是，更经常使用的是在近乎恒定的频率下的温度扫描实验。这样人们必须考虑到，温度的变化将使阻尼峰不再是相对于T^{-1}严格对称的。在共振型实验的情况下，甚至还要考虑到，共振频率也是和温度有关的（Weller等，1981）。

• p. 177 •

12.3.2.3 弛豫时间

弛豫机制的动力学用弛豫时间描述。弛豫时间反比于再取向速率，$w=w_0\exp[-H/(kT)]$。依赖于弛豫系统，缺陷的再取向可能沿着一个或几个路径发生（Nowick和Berry，1972），而每一个路径都有它自己的跳动速率。把τ写成$\tau_0\exp[H/(kT)]$，从机械谱学实验得到的信息就包含在τ_0（无限温度时的弛豫时间）和H（激活焓）中。由于点缺陷弛豫过程受原子再取向或扩散过程控制，所以τ_0^{-1}仅仅和点阵振动频率有很小的差别，这种差别是与几何学和熵有关的。这样就使得τ_0的数量级为10^{-15}s。实验上，可以从$\ln\tau$对T^{-1}的Arrhenius图上求得τ_0和H。对于德拜峰，由于峰出现在$\omega\tau=1$，从最大阻尼时的频率就直接得到τ。显然，这需要做一组实验，或者在恒定温度下，使用频率扫描；或者在恒定频率下，使用温度扫描。当然，对一个很好发展的德拜峰直接进行分析，也可以得到H，并且在频率已知的条件下，也可以得到τ_0。当能量耗散与频率和温度的关系是由$\omega\tau(1+\omega^2\tau^2)^{-1}$决定的时候，实际上人们可以利用下面这个事实，即对于$\omega\tau\gg1$或$\omega\tau\ll1$，阻尼峰的两个侧翼将以$(\omega\tau)^{\pm1}$的形式变化。另外，也可以利用德拜峰的相对宽度（在半最大值处），$\Delta(\omega\tau)=2\sqrt{3}$。利用温度扫描，人们就能够测量阻尼为半最大值时的温度，T_1和T_2，进而把ΔT

$=T_2-T_1$ 和激活焓 H 联系起来，就有

$$\Delta T = 2.63k\frac{T_1 T_2}{H} \tag{12-34}$$

偏巧，通常的情况并不是如此简单。一般地，一个机械谱学实验将揭示出许多对阻尼有贡献的过程。不是所有这些贡献都必定是热激活的弛豫过程。那些非弛豫过程的出现会干扰对弛豫过程的分析，而且由于不同弛豫机制的弛豫时间不同，它们的德拜峰还可能彼此叠加。最后，即使是单一弛豫机制，由于，例如弛豫单元的环境变化，弛豫时间可能包含一个分布，使阻尼峰比理想的德拜峰宽。在这种情况下，显然，再用整个峰形特征求 τ_0 和 H 就不对了。

Weller 等(1981)在含有间隙氧的钽的研究工作中，已经说明了上述的某些效应。他们的阻尼峰可以很好地用一个对称但宽化了的德拜峰拟合。非对称的 Snoek 峰(Powers 和 Doyle，1959)似乎是由于同时出现了几种不同类型的间隙组态。

12.3.3 和位错有关的效应

• p. 178 •

位错在晶体范性形变中起着基本的作用。如果能够在位错的小范围振动(如在机械谱学实验中)和长距离位移(如在范性形变中)之间建立联系，就可以期望机械谱学实验在了解位错动力学方面发挥作用。

在点缺陷弛豫效应中，占主导的都是一些非常简单的情况。与此不同，位错却产生几种可能的响应。洁净(无点缺陷)位错依赖于实验观测的温度和频率，将导致共振行为或弛豫行为。在另一方面，当有点缺陷出现时(内禀点缺陷或杂质原子)，位错的动性可能减小，这将直接影响位错本身的共振和弛豫特征。位错-点缺陷的交互作用还可能产生另外的弛豫过程并且可能导致非线性。耗散机制的这种多样性，使机械谱学实验的解释不再那么容易，并且这也是某些矛盾的原因。但是，在另一方面，这种多样性也有助于深入了解在不同类型晶体结构中，甚至在同样晶体结构的不同材料中位错微观行为的细节。

本节将描述在动力学实验中观测的位错的共同特征。在后面关于实例研究的一节中将提出更详细的讨论。

12.3.3.1 位错共振

考虑位于由 x-和 y-轴决定的滑移面内并且沿 x-轴方向的一根位错。正如 Koehler (1952)首先建议的，如果假设位错牢固地被钉扎在位于 $x=0$ 和 $x=L$ 的两个端点，在切应力 τ(作用在 x-y 平面上并且沿 y-方向)作用下，它的位移由下面的运动方程控制：

$$A\ddot{y} + B\dot{y} - C\frac{d^2 y}{dx^2} = b\tau \tag{12-35}$$

式中，A 是单位长位错的有效质量("惯性")($\approx \rho b^2$，其中 ρ 是密度，b 是伯格斯矢量的大小)，$B\dot{y}$ 是作用在位错上的阻尼拖曳力的量度，C 是位错线张力(假设 y 很小)，它与位错特征、晶体结构和取向有关。

Granato 和 Lücke(1956)指出，在简谐应力作用下，由方程(12-35)得到如下的能量耗散表达式

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \tag{12-36}$$

此处

$$d = \frac{B}{A}$$

$$\omega_0 = \frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{C}{A}}$$

和

$$\Delta = aGb^2\Lambda A^{-1}$$

式中,a 是数量级为 1 的数字系数,G 是剪切模量,Λ 是位错密度。

除非频率很高(接近 GHz 范围)和位错很长(接近 mm 范围),否则,一般地应有 $\omega_0 \gg \omega$,再利用 $C \approx (1/2)Gb^2$,方程(12-36)就能转变为

$$Q^{-1} = a_0 \Lambda L^2 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{12-37}$$

式中,a_0 也是数量级为 1 的数字系数,并且

$$\tau = \frac{BL^2}{\pi^2 C} \tag{12-37a}$$

· p. 179 ·

这样,人们就看到,Q^{-1}呈现一个类似德拜形式的峰,它的最大阻尼出现在 $\omega_M = \tau^{-1} = \omega_0^2/d$ 处。当然,在现在的情况下,弛豫时间随温度的变化由 B、L 和 C 的温度依赖关系决定。位错线张力 C 基本上由弹性模量控制,这样,除了有晶体学相变发生外,它对于 τ 的温度依赖性的影响不是主要的。对于位错圈长度 L,可以说情况是相同的。例如,只要在点缺陷-位错交互作用中可以忽略热效应,那么 L 对 τ 的温度依赖性的影响也是微不足道的。因此,τ 的温度依赖性主要来源于阻尼常数 B。B 可能有许多种机制,内禀的(位错-电子,位错-点阵交互作用)和外禀的(位错-点缺陷交互作用效应)机制。

这里还需要对方程(12-36)和(12-37)作某些进一步的说明。进行上述分析时,仅仅考虑了属于同样滑移系统的一组特殊的位错,并且认为所有这些位错都有同样的长度。但是在实际材料中,几个滑移系统可能同时开动。这就意味着,为了考虑不同滑移系统的取向关系,必须引入权重系数。

其次,还必须考虑到,在实际试样中存在的位错圈在长度上是有分布的。最后,考虑在 $\omega \ll \omega_M$ 频率范围内的阻尼行为是适宜的,这是因为实验上这个范围是最容易实现的。利用方程(12-37),对于 $\omega\tau \ll 1$,人们就得到

$$Q^{-1}(\text{“低”频}) \approx a_0 \frac{B}{\pi^2 C} \Lambda L^4 \omega \tag{12-38}$$

这表明,位错阻尼随频率的降低而线性减小,并且与可动位错密度 Λ 和位错圈长度的四次方成正比。

在文献中(如 Nowick 和 Berry,1972;De Batist,1972)可以找到对这种位错共振行为结果的进一步讨论。

12.3.3.2 位错弛豫效应

在 12.3.3.1 节中,认为位错的行为像介质中运动的振动弦那样,因而导致一种阻尼

常数为 B 的粘滞型阻尼。当频率足够低时，位错共振变得不再重要[事实上这意味着，可以忽略方程(12-35)中的惯性项]，并且这时位错的响应取德拜弛豫的形式[见方程(12-37)]。由于位错-声子交互作用对温度的依赖关系比较弱，人们可以进一步忽略这种作用，而把注意力集中在晶体点阵对位错运动的影响上[Peierls 势，(Peierls，1940)，也参见本丛书第 1 卷中的第 7 章]。换句话说，就是通过对位错运动细节的考虑，对位错的振动弦模型进行修正，这种考虑示意地表示在图 12-7 中。在那里，位错的弓出是通过弯结对的产生和弯结对成员的侧向分离以及所谓几何弯结的侧向运动实现的。几何弯结的出现是由于位错的锚点(假设保持不动)位于不同的 Peierls 能谷中。在这个图中，位错在它自己的滑移面内的垂直于 Peierls 能谷方向的运动是通过弯结在 Peierls 能谷方向上的运动实现的。

• p. 180 •

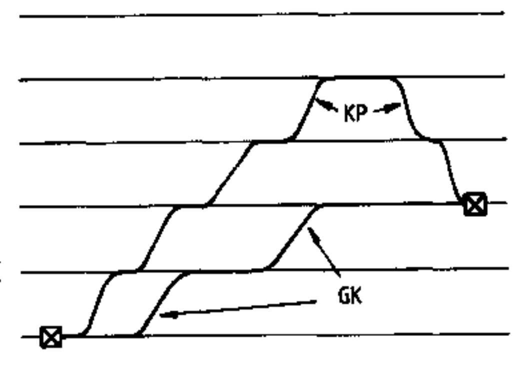


图 12-7 锚固在点阵势垒中两个不同能谷中(在⊠)的位错线示意图。位错弓出由弯结对(KP)的产生和位移或由几何弯结(GK)的位移实现

在范性形变的晶体材料中，许多和位错有关的弛豫峰可以按照位错在晶体的 Peierls 势中的内禀行为予以解释。这样一个理论框架已经发展几十年了，并且一般地是可以接受的。虽然在 f.c.c. 结构的金属中，情况看来是非常明了的，但是对 b.c.c. 金属却出现了复杂的情况和错误的解释。这是因为这类金属中的位错芯结构本来就比较复杂，而且获得足够纯的试样也远非轻而易举，因此实际上很难避免位错和间隙杂质(特别是氢)之间的交互作用。

Seeger(1981)利用弯结模型描述位错弛豫，并且指出，弛豫参数可以表示如下：

$$\Delta = \alpha \Lambda L^2 \tag{12-39a}$$

和

$$\tau = \beta \frac{\sigma L}{C\Gamma_k}\left(1 + \frac{L}{2X_k}\right) \tag{12-39b}$$

式中，α 和 β 是数量级为 1 的数字常数，Λ 是活动位错的密度，L 是位错圈长，σ 是应力幅，C 是位错线张力，Γ_k是单位长位错上弯结对形成的频率，X_k是弯结的平均自由程。利用这种方法就有可能区分和描述位错弛豫的几种机制。对于仅仅包含几何弯结的位错，情况最简单。在这种情形下，弛豫时间 τ 可以用弯结扩散系数 D_k和弯结沿整个位错圈长 L 运动所需要的(激活的)跳动数计算。这种跳动在弯结 Peierls 势(二级 Peierls 势，相应于跳动距离是 a_k)上进行。因此，如果利用和德拜频率数量级相当的试探频率 $\nu_D(=\tau_D^{-1})$，就有

$$\tau \approx \frac{L^2}{D_k} = \frac{L^2}{a_k^2}\tau_D \exp\left[\frac{H_k^m}{kT}\right] \tag{12-40}$$

一般地，H_k^m是如此之小，以致不可能期望在 1K 温度以上能观测到这种弛豫。b.c.c. 金属中的螺位错可能是唯一的例外(见 12.4.3 节)。

考虑下一个和弯结对形成(和迁动)过程有关的弛豫时，必须考虑 X_k相对于 L 的大小。对于很纯的材料，$X_k \gg L$。因此弯结能够在整个位错圈的长度上运动，此时弛豫时间成

为

$$\tau \approx \beta \frac{\sigma L}{C\Gamma_k} \propto \frac{(kT)^2 L}{Ca_k^2 H_k}\tau_D \exp\left[\frac{H_k^m + 2H_k}{kT}\right] \tag{12-41}$$

式中，H_k是单弯结形成焓。因此，相应于弯结对形成和迁动(KPFM)的弛豫峰，有效激活焓是

$$H_{eff}(\mathrm{KPFM}) = \frac{\mathrm{d}\ln\tau}{\mathrm{d}(kT)^{-1}} = 2H_k + H_k^m - 2kT \tag{12-42}$$

• p. 181 •

而对于和几何弯结迁动(GKM)有关的弛豫过程，有效激活焓是

$$H_{eff}(\mathrm{GKM}) = H_k^m \tag{12-43}$$

最后，对于不纯材料，由于杂质防碍弯结迁动，X_k将比 L 小得多，所以，

$$\tau \approx \beta \frac{\sigma L^2}{C\Gamma_k X_k} \approx \gamma \frac{(kT)^{3/2} L^2 \tau_D}{Ca^3\sqrt{H_k}} \cdot \exp\left(\frac{H_k + H_k^m}{kT}\right) \tag{12-44}$$

式中，γ 是另一个数字系数。

在这种情况下，有效激活焓由下式给出：

$$H_{eff}(\mathrm{SK}) = H_k + H_k^m - \frac{3}{2}kT \tag{12-45}$$

但是，实际上间隙杂质的出现将强烈影响弯结的扩散系数。代替方程(12-40)中使用的表达式，扩散系数现在取如下形式(Seeger，1981)：

$$D_k \approx \frac{D_i}{C_d}\exp\left(-\frac{H_k^m}{kT}\right) \tag{12-46}$$

此处，

$$C_d = \frac{C_b}{C_b + \exp\left(-\frac{H^B}{kT}\right)}$$

是相应于体浓度 C_b的靠近位错的间隙杂质浓度(H^B是间隙杂质-位错结合焓)。$D_i = D_0 \cdot \exp[-H_i^m/(kT)]$是间隙杂质 i(氢、氮等)的扩散系数。把方程(12-46)代入弛豫时间的方程(12-39)，并且考虑两个极限情况，$X_k \gg L$ 和 $X_k \ll L$，连同 C_d在低温可能获得的极限值($C_d = 1$)或在高温的数值$\{C_d \approx C_b\exp[H^B/(kT)]\}$，就将得到关于有效激活焓的一组 4 个可能的表达式，它们分别相应于位错-点缺陷交互作用的 4 种弛豫过程，文献中称这些弛豫峰为 Snoek-Köster 峰(最初称作冷加工峰)。这就是在方程(12-45)中使用符号 SK 的原因(Nowick 和 Berry，1972；Köster 等，1954)。

表 12-1 归纳了按材料的特征焓表示的激活焓。应当注意，原则上对刃(型)位错和螺(型)位错应有不同的数值，而且，一般地可以忽略 H_k^m，kT 项也仅仅代表一个不大的修正。

12.3.3.3 非线性

• p. 182 •

到目前为止，所讨论的位错机制全都导致正比于外加(剪切)应力的位错应变，这就是说，能量耗散和应力(应变)幅无关。当然，这种和振幅无关的性质和下面的假设有关，即位错的运动完全被限制在机械谱学实验过程中，并且当去除外加应力后，位错的微观结构不

发生变化，也就是说，不出现范性形变。显然，当允许有范性形变发生时，就可能期望在材料响应中出现振幅依赖性。但是，实际上，甚至没有位错的长程运动，也能观测到和振幅有关的位错阻尼。为了解释这种观测，Koehler(1952)提出了一个概念上很简单的模型，Granato 和 Lücke(1956)对此进行了详细的计算。在位错弦振动模型的基础上，假设位错在其滑移面上的运动受到两类钉扎点的限制。如图 12-8 所示。假设位错在强钉扎点 A 和 B 处被牢固地锚住，从而决定了位错圈的长度 $L(=\overline{AB})$。对于小(振动)应力，位错在弱钉扎点之间弓出，并导致上述和振幅无关而和频率有关的那一类阻尼效应。外加应力通过位错对弱钉扎点行使的作用力正比于两弱扎点间的距离 l 和应力。当此力变得大于由钉扎物行使的结合力时，位错将从这个钉扎点脱钉，并且雪崩式地从 L 所包含的所有其它弱钉扎点脱钉，导致位错应变急剧地瞬时增加。当应力减小时，位错将再被钉扎。应力反向时，将出现同样次序的过程，其结果是应力-应变关系呈现一个滞后回线，并且和外加应力的频率无关。当然，当应力幅大于引起位错脱钉所需的数值时，就不可能再期望有振幅依赖性。考虑到弱钉扎点之间的距离 l 和强钉扎点之间的距离 L，都各自有分布，Granato 和 Lücke 指出，可以把和振幅有关的位错阻尼写成：

表 12-1 各种位错弛豫过程的激活焓

过程	焓
(1) 几何弯结迁动(GKM)：	
	H_k^p
(2) 弯结对形成和迁动(KPFM)：	
$X_k \gg L$	$2H_k+H_k^p-2kT$
$X_k \ll L$	$H_k+H_k^p-\frac{3}{2}kT$
(3) Snoek-Köster 弛豫(SK，x)：	
$X_k \gg L, C_d=1$	$2H_k+H_x^m+H_k^p-2kT$
$X_k \gg L$，$C_d=C_b\exp\frac{H^B}{kT}$	$2H_k+H_x^m+H_k^p+H^B-2kT$
$X_k \ll L, C_d=1$	$H_k+H_x^m+H_k^p-\frac{3}{2}kT$
$X_k \ll L$，$C_d=C_b\exp\frac{H^B}{kT}$	$H_k+H_x^m+H_k^p-\frac{3}{2}kT$

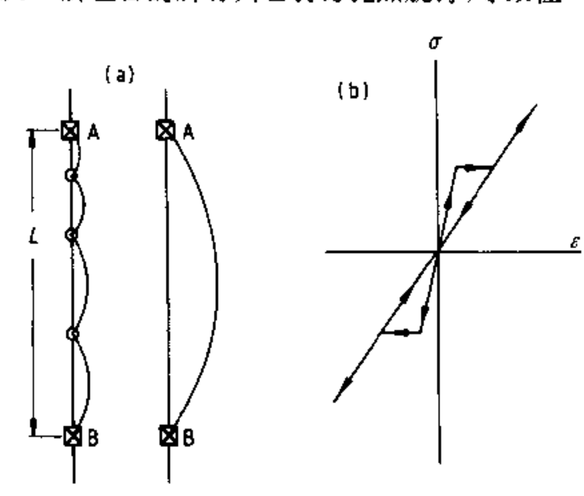


图 12-8 (a) Granato 和 Lücke(1956)提出的位错脱钉模型。位错上有强钉扎点(☒)和弱钉扎点(○)；(b) 位错脱钉的应力-应变滞后回线

$$Q^{-1}=\frac{C_1}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon}\right) \quad (12\text{-}47)$$

其中

$$C_1=\frac{\Lambda L^3F_b}{6\pi bl^2M}$$

和

$$C_2=\frac{F_b}{blM}$$

• p. 183 •

式中，Λ 是位错密度，L 和 l 是(平均)位错圈长度，F_b是位错和弱钉扎物间的结合力，b 是伯格斯矢量的大小，M 是(未弛豫)模量，ε 是应变幅。

方程(12-47)暗示，$\ln(\varepsilon Q^{-1})$对 ε^{-1}的图(所谓 Granato-Lücke 图)是一条直线。直线的

斜率和截距包含着有关弱钉扎物浓度(通过 l)和这些钉扎物和位错之间交互作用强度的信息。

这里描述的模型是建立在等温方法的基础之上的,也就是说,它基本上不考虑热对脱钉的贡献,也忽略了在协助弱钉扎物热激活再分布方面应力的任何效应。当这样的现象也能够出现的时候,人们将进一步获得另外的一些有用信息,例如,钉扎力 F_b 和温度的关系;在连续的或间断的探测场作用下,甚至在有静态或交变的偏应力场叠加在探测的应力(应变)场上的情况下,机械敏感性(即弹性模量或柔度)的发展变化。

12.3.4 和边界有关的效应

各种类型的边界可能出现在晶体中。它们和外加的机械应力或应变交互作用,并且进而对材料的机械敏感性(模量或柔度)产生影响。这些边界的例子有:晶界、多边化墙、孪晶界、变体边界、畴界(磁的,铁电的)、相界等等。由于这些边界的很多种都常常可借助于一组位错予以描述,因此毫不奇怪,为了描述和解释和边界有关的机械谱学观测结果,需要求助于适当变化了的位错阻尼模型。当然,对于每一种边界,人们必须引入适当的特征量,才能做到有意义的定性和定量分析。

在复合材料中出现的是另一类边界。它至少由这样两类材料构成,它们的(复)模量或柔度有截然不同的数值。这和早先叙述的例子不一样,在那些例子中,对边界两边材料机械敏感性的贡献,在一级近似程度上是相同的。复合材料中和边界有关的效应出现的条件是,边界两边两种材料间的交互作用足够显著,以致能影响这些材料的响应特征。

目前已有的复合材料有各种各样的类型。有鉴于此,对复合材料进行一般性的讨论大概不会太有意义,而一个例子一个例子的处理可能是可取的。除了在 12.4 节(实例研究)中讨论的一些例子外,为了了解进一步的细节,读者可参考文献(Adams,1983)。

12.3.5 相变

· p. 184 ·

相变过程的机械谱学揭示出范围宽广的各种可能的响应,它们相应于材料相变时出现的各种物理机制。和晶体结构、磁有序或电有序的变化有关,相变可以是一级的或二级的。相变常常伴随着声子谱程度不同的显著变化,这可以由某些特殊声子模的软化予以证明。声子模软化引起相应弹性模量的降低,因此,后者可以做为相变临近的一种先兆指示。相变时,两相可能共存,而机械探测场可以驱动相变向一个方向或向另一个相反方向发展,从而导致和相界面运动有关的能量耗散。常常也会出现下面的情况,即相对于高温的低有序相,低温有序相可能有许多等价的取向。这意味着,在低温相中产生了畴结构。在这种情况下,畴界受约束的运动也可以产生多种特殊的机械谱学响应。当然,这些和边界有关的效应,原则上和 12.3.4 节中包括的那些效应没有什么不同。

即使我们把这里的讨论限制在直接和相变有关的效应,还是有各种各样的机制,它们会同时对机械谱学实验中的材料行为有所贡献。为了分开这些机制并进而着手解释观测到的现象,我们必须选择判断性的实验参数。因此,为了清楚起见,我们将把导致所谓瞬态贡献的机制和直接与相变过程有关的机制加以区分。对于导致瞬态贡献的机制,其控制参数是 $\dot{T}\omega^{-1}$(加热或冷却速率,$\dot{T}$ 和频率,ω)。我们将不考虑起源于相变时共存的两相的所

谓内禀行为的贡献，这当然是由于它们不真正和相变的物理本质有关(De Batist，1992；Bidaux 等，1985，1988)。

12.3.5.1 瞬态效应

在机械谱学实验中使用的机械探测应力和受热驱动的相变产生的应变之间可以存在着耦合。据此，人们可以推导出有关阻尼的表达式，它和所考虑的模型的细节有关系，但是有如下的一般形式：

$$Q^{-1} = AF_1(f)F_2(\omega) \tag{12-48}$$

此处，f 是已转变分数，A 和模型的特殊量有关。如果不考虑非线性，f 将完全由 T 确定。这样 F_1 可以表示为 $F_1(T)$。根据早期的实验结果，Belko 等(1969)和 Delorme 等(1971)的最初模型预期了一个和应变幅无关的阻尼：

$$Q^{-1} = A\dot{T}\omega^{-1} \tag{12-49}$$

虽然 Belko 等的模型是建立在应力促进新相热激活成核和长大的基础上的，但是 Delorme 等却是利用他们的实验观测结果。他们观测到，相变诱导的塑性应变正比于应力和已转变的材料分数。

但是，近期对于各类相变的实验揭示，Q^{-1}和 $\dot{T}$ 或 ω^{-1}间的关系不一定是线性的，而且常常观测到显著的振幅依赖关系。为了解释这些结果，已经做了许多尝试。有的对于应力诱导下新相成核和长大速率的变化对温度的依赖关系做了颇为特殊的假设[Wang(王业宁)等，1990]，有的则把影响 f 的因素巧妙地做了一般化处理，使它们不仅包括温度，还包括机械探测应力[Zhang(张进修)和 Zeng(曾文光)，1990]。

· p. 185 ·

Zhang 和 Zeng(1990)考虑了同时受到变温和振动应力影响的相界面动力学，认为阻尼可以表示为

$$Q^{-1} = A_1(T)\dot{T}^n\omega^{-(n+m)} + A_2(T)\omega^{1-m} \tag{12-50}$$

式中，$0<n<1$，$0<m<2$，$A_1(T)$和 $A_2(T)$是与模型和材料有关的特殊量。

在 Wang 等(1990)使用的方法中，没有发现在 Q^{-1}和 $\dot{T}$ 或 ω 之间函数关系方面的这种差别。她们假设成核速率正比于应力，比例常数和温度有关：$K\propto|T_0-T|^{-n}(0<n<1)$，这样就得到

$$Q^{-1} = A(T)\left(\frac{\dot{T}}{\omega}\right)^{1-n} \tag{12-51}$$

由 f 对 T 和 σ 的依赖性，显然应当有：

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial f}{\partial \sigma}\mathrm{d}\sigma$$

Dejonghe 等(1976)进一步做了两点假设：一是存在一个临界应力 σ_c低于它的应力不能诱导相界面或变体界面的运动；二是界面的运动方式类似于干摩擦(即只有当应力小于比 σ_c 低的另一个临界应力时，运动才能返向)，然后对 Q^{-1}推导出下面的表达式：

$$Q^{-1} = A_1\frac{\partial f}{\partial T}\dot{T}\omega^{-1} + A_2\sigma_0\frac{\partial f}{\partial \sigma}\left[1-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^3\right] \tag{12-52}$$

($\sigma_0>\sigma_c$ 是应力幅)。方程(12-52)除了相似于 Delorme 模型导出的那部分阻尼贡献(即正比

于 $T\omega^{-1}$的部分)，还包括和振幅有关的部分(近似和应力幅成正比)。在某些情况下，确实观察到了这种现象。

在另一方面，Gremaud 等(1987)利用 Kato 和 Pak(1984，1985)首先提出的广义 Clausius-Clapeyron 方程，在探测应力和(无应力)相变应变 ε^t之间或相变温度 T_t和应力 σ 之间建立了如下关系：

$$\Delta S \mathrm{d}T_t = - V\varepsilon^t \mathrm{d}\sigma \tag{12-53a}$$

或

$$\mathrm{d}T_t = - \alpha \mathrm{d}\sigma \tag{12-53b}$$

ΔS 是两相之间的熵差，V 是体积，$\alpha = V\varepsilon^t/\Delta S$。然后用三角波去近似应力的正弦变化，并把分析限制在导致两个可能变体的相变，最后推导出如下的 Q^{-1}表达式，它们和 $T\omega^{-1}\sigma_0^{-1}$ 相对于 α 的数值有关：

$$\frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} < \frac{2\alpha}{3\pi}: \tag{12-54a}$$

$$Q^{-1} = 2\varepsilon^t M \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} \cdot \frac{1 - \frac{\pi}{2\alpha} \cdot \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}}{1 + \frac{\pi}{2\alpha} \cdot \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}}$$

$$\frac{2\alpha}{3\pi} < \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} < \frac{2\alpha}{\pi}: \tag{12-54b}$$

$$Q^{-1} = \frac{\varepsilon^t M}{4} \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \left(\frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} + \frac{2\alpha}{\pi} \right)$$

$$\frac{2\alpha}{\pi} < \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}: \tag{12-54c}$$

$$Q^{-1} = \frac{\varepsilon^t M}{2} \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}$$

• p. 186 •

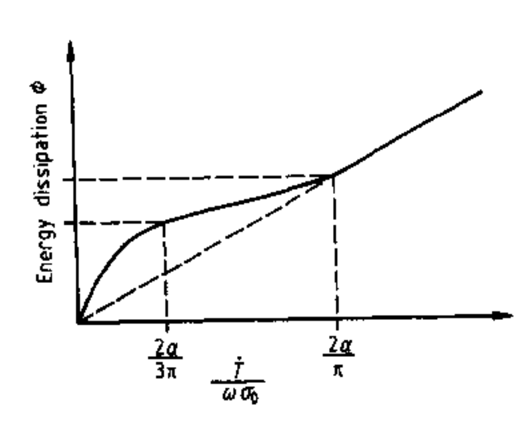


图 12-9 按照 Gremaud 等的模型(1987)、作为 $T/(\omega\sigma_0)$的函数的能量耗散 Φ[取自 Bidaux(1988)]

Gremaud 等从 Q^{-1}对振幅的依赖关系方面对他们的结果做了进一步分析。图 12-9 和图 12-10 分别表示 Q^{-1}作为 $T\omega^{-1}$的函数和作为 σ_0 的函数的情况。这里虽然有 $T\omega^{-1}$的伴随，但是可以看出，Q^{-1}随应力幅的增加而减小。钴中出现 h.c.p. —f.c.c. 相变。这个模型看来对和这种相变有关的瞬态效应提供了一个非常好的，即使是定性的描述(参见 Bidaux，1988)；然而现在还缺乏定量的证明(De Betist，1992)。

12.3.5.2 内禀效应

既然和相变有关的阻尼的瞬态部分随 $T\omega^{-1}$变化，那么采用等温实验或足够高的频率就可能使它小到可以忽略不计。利用 Landau 首先采用的热力学方法(Landau 和 Khalatnikov，1954；Landau 和 Lifshitz，1958)，在相

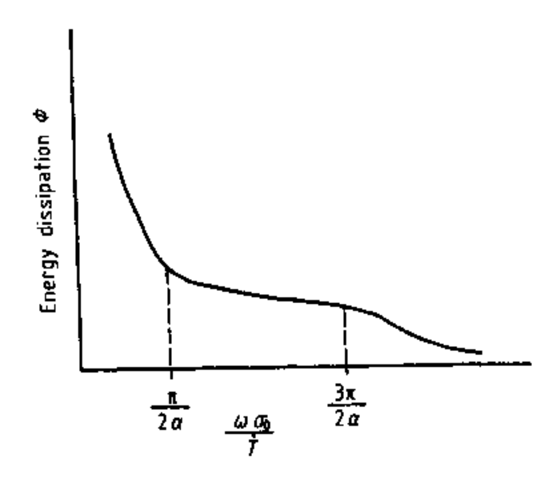


图 12-10　按照 Gremaud 等的模型(1987),能量耗散 Φ 的振幅依赖关系[取自 Bidaux(1988)]

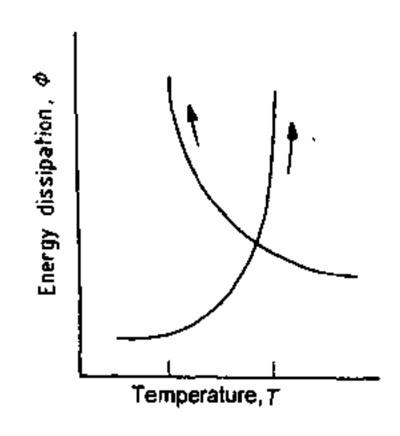


图 12-11　一级相变的能量耗散 Φ,随温度变化的示意图,表明有热滞后[取自 Koshimizu(1981)]

变点 T_t附近,可以按序参数 p 把系统的自由能展开。序参数是相变两边系统中(不同的)有序度的量度。

在自由能的表达式中,涉及 p 的各项系数都是 $\Delta T=T-T_t$ 的简单函数(因此也是$\varepsilon=\Delta T/T_t$ 的简单函数),因此可以发现,很多物理性质在 T_t 附近都是随$|\varepsilon|^m$ 变化的。

就机械谱学而言,人们感兴趣的是序参数的应力诱导扰动,由于这种扰动序参数将向其平衡值弛豫。它的弛豫时间和弛豫强度都和温度有关。当也考虑 p 的热诱导涨落时,得到定性相似的关系,并导致下面那种阻尼和相对模量(或声速)变化的表达式(Elbaum,1981,Mazzolai,1981):

$$Q^{-1}\propto\omega|\varepsilon|^{m_1}\tag{12-55a}$$

$$\frac{\Delta M}{M}\propto|\varepsilon|^{m_2}\tag{12-55b}$$

式中,m_1 和 m_2 是数量级为 1 的负数,在 $\varepsilon=0(T=T_t)$时,Q^{-1}发散,而此时声速变得很低,这和特殊声子模的软化一致。人们常常发现,虽然不总是,这种现象是和相变相联系的。

· p. 187 ·

在自由能中引入序参数的高次幂,就可能对呈现热滞后的相变进行分析。这已经得到了证实,例如 Koshimizu 对 CuZnAl 中热弹性马氏体相变的研究(见图 12-11)(Koshimizu,1981)。

但是,热滞后不总是和软模有关的。在强一级相变中[例如,Bidaux 广泛研究的钴中 h. c. p. —f. c. c. 相变(Bidaux,1988)],两相由一个势垒分开,克服这个势垒需要靠位错运动。这就意味着大的相变应变只有靠塑性形变才能产生,因此表现出热滞后。这和在弱一级相变中观测到的现象不同[例如,在 CuZnAl 形状记忆合金中的热弹性马氏体相变(van Humbeeck,1990)],在那里,弹性应变是更为重要的,因此声子模软化也是更为突出的。

为了阐明相变过程的很多物理细节,机械谱学可能对其它实验方法提供强有力的支持。为此人们必须充分利用它的全部功能,特别重要的是研究各种实验参数的影响,如温度、变温速率、频率、应变振幅、取向等等。

12.4 实例研究

本章前几节已经指出，当材料受到强度足够低的机械扰动时，人们不必考虑和永久脱粘、断裂、裂纹萌生（宏观裂纹和微观裂纹）等有关的现象。但是，在这种情况下，可能有范围很宽的各种物理机制对材料的机械响应做出贡献。换句话说，作为涉及这种机械响应的研究领域的机械谱学，实际上是一种无损检验技术。当然，这并不是说，在实验的时候，试样的微观结构不能发生永久性的变化。但是，它确实意味着，可以对同样的试样进行重复测量，而且原则上可以重复无限次。

在使用共振或亚共振方式的标准机械谱学实验中，整个试样都参与所测量的响应，在这种情况下，“定位”研究是不可能的。

• p. 188 •

使用行波技术，可以实行扫描检查，进而可以实行定位研究。经典换能器的直径有几毫米，它的空间分辨率当然很有限。人们使用它时，还是在对“整个试样”进行观测。但是，使用聚焦技术，就可能获得横向分辨率为 $10\mu m$ 量级的衰减(Lemons 和 Quate，1979；Briggs，1985；Weaver 和 Briggs，1985)。这样就可以把它称作声学显微术。

在把机械谱学当作分析工具使用时，应当强调，只要能够用适当的精度测定有关的应力和位移变量，那么灵敏度就和被检测材料的数量无关。尽管在行波实验中，探测波行驶的路径长度随试样厚度增加，因而声波能量强度相应地降低，但是，在另一方面，在共振和亚共振实验中，应力-位移关系基本上由试样的弹性和尺寸特征决定。因此，使用适当的测量几何，就可以获得同样的灵敏度。例如，为测定杂质浓度，可以不管试样的质量多少。

对整个试样进行全面观测时，得到的机械谱将包括试样中所有可能开动的机制的贡献。这些机制可能彼此交互作用，这样就使观测到的机械谱更加难以解释。如果对实验参数慎重选择，并且择优地进行一系列实验，在这些实验中对重要参数的数值进行调整，那么通常就能够对人们感兴趣的物理机制获得非常清晰的图像。

当然，正如在材料和工艺中几乎随时随处可见的那样，包括几种不同且互补的技术的多学科方法仍然是十分必要的。

作为本章的结尾，下面介绍若干实例研究，一方面说明机械谱学的能力和限制，另一方面说明为了强调材料机械响应的某个方面所使用的实验方法。

12.4.1 高 T_c 超导体

在许多氧化物陶瓷中观测到的超导性质，特别是超过液氮沸点的临界温度(T_c)，非常自然地刺激了相当大量的研究工作，它们使用了所有可能想到的实验方法。在 T_c 低于 25K 的经典金属超导体中，机械谱学的贡献基本上集中在三个方面：第一方面是直接证明了 BCS 理论的一个预期，即超声衰减的温度依赖关系；第二方面是测定了超导电子能隙(De Batist，1972)；第三方面是关于第二类超导体中磁通线点阵行为的研究(Brandt，1987)，这对于了解它们的临界电流性质是很重要的。

其它实验涉及一些颇为边缘方面的观测，它们不一定总是和超导电性的基础方面有本质的关系。例如利用超导转变研究位错-电子交互作用，又例如研究在 A15 型超导体中

出现的马氏体相变过程(Suenaga 和 Galligan,1972;Snead 和 Welch,1985)。

• p. 189 •

这里我们将把注意力集中于机械谱学在陶瓷(高 T_c)超导体研究方面的应用。对于这个工具在研究复杂材料方面的能力,这些材料确实提供了独一无二的证据。但是由于实验观测结果常常是错综复杂的,这就要求在进行分析时极度小心。我们拟讨论与化学剂量比(特别是阴离子浓度)、晶体结构和相变或准相变、以及磁通线点阵行为有关的效应。

有关高 T_c超导体的进一步资料,可在本丛书的第 3A 卷的第 4 章和第 11 卷的第 15 章中找到。

12.4.1.1 氧化学剂量比和氧迁移的效应

业已非常明确地认识到,特别是在 $YBa_2Cu_3O_x$ 型(YBCO)陶瓷中,氧浓度对材料的电学性能起着决定性的作用。x 的范围是 6 到 7。依赖于 x 值,材料可以是绝缘体,经过半导体、导体,一直到超导体。在 YBCO 结构中,有几种不同类型的氧位置,从一个化学剂量比到一个新化学剂量比的转变速率由氧离子的运动控制。因此非常明显,详细了解氧离子和氧空位的分布以及氧离子的动性是非常重要的。

综合目前已发表的实验结果,在 YBCO 中已经鉴别出一组,至少包含有 6 个弛豫峰。表 12-2 给出了这些弛豫峰的热激活特征,峰温是相应于 1Hz 频率的。对于不同频率下的实验,利用激活能计算频率是 1Hz 时的峰温。既然可用的频率范围(在单个研究中或从不同作者的实验中得到的),对于获得非常精确的计算来说,不总是足够宽的,因此表中引用的热激活参数,对于所有的弛豫过程,就不是同样精确的。

表 12-2 与 YBCO 中氧有关的弛豫过程

过程	频率约为 1 Hz 时的峰温(K)	激活参数	
		H(eV)	τ_0(ps)
P1	30	0.07	0.3
P2	45	0.1	1
P3	60	0.16	0.005
P4	80	0.19	0.2
P5	475	1.1	0.3
P6	560	1.5	0.005

为了讨论这些弛豫过程的可能机制,必须考虑 YBCO 的晶体结构,同时还要考虑不同峰的弛豫强度随氧化学剂量比的变化。用仔细选择的热处理,就可以改变氧化学剂量比。图 12-12 画出了一个相应于 $6.5<x<7$ 的具有正交结构的 $YBa_2Cu_3O_x$ 单胞。依赖于氧化学剂量比,氧空位的浓度将变化,并且它们将在所有可能的氧位置上重新分布,而不是像这里所画的那样全部都占据在 O(5)位置上。事实上,真空热处理可以把 x 减小到很接近 6,从而导致从正交到四角($a=b$)的相变。

• p. 190 •

虽然对不同弛豫峰的详细原子机制,现在还没有达到完全一致的认识,但是似乎已经有了许多共同的见解。下面讨论的目的在于,对这些见解以及作为这些见解基础的论证,

做初步的介绍。这并不意味着它们一定是正确的。应当指出，到目前为止，这些不同的弛豫峰还没有普遍接受的命名。因此，这里采用的编号不应当理解为是和原始文献一致的。

P1过程

在正交的 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$和 $Y_1Ba_2Cu_4O_y$以及正交的$[La(Sr)]_2CuO_4$(其弛豫强度非常大)(Gazda 等，1991)中，在比大约 50K 还低的温度，观测到一个弛豫峰。从颇为有限的观测结果计算的激活焓大约是 0.05－0.07eV，相应的 τ_0 数值为 10^{-13}s，这些正好和原子再取向机制的数值相当，并且也是和峰温低一致的。Gazda 等(1991)建议这个过程和氧空位有关，这些氧空位位于 Cu(2)-O(2)-O(3)平面内并且和钇原子相接触。

P2过程

在充分除气的 $YBa_2Cu_3O_x$($x\approx6.2$)，即在四角结构中，观测到 P2 峰(Gazda 等，1993；Cannelli 等，1988；Sun(孙林海)和 Wang(王业宁)，1991)。Cannelli 等(1988)建议，这个弛豫过程可以归因于在 O(1)和 O(5)位置之间氧(空位)的应力诱导跳动(这两个位置在四角相中是等价的)。本质上，这个机制和在正交相中出现的 P5 峰的机制一样，因此在这里将不做进一步的讨论。

P3和P4过程

P3 和 P4 两个弛豫峰都出现在临界温度 T_c 附近。因此通常是同时对它们进行研究，特别是关于它们对氧浓度的响应方面。

Cannelli 等(1990)指出，当氧浓度降低到约 $x=6.5$ 时，P4 峰强烈地减小，而 P3 峰则几乎不受影响。Sun 和 Wang(1991)进一步发现，在四角相中，P3 消失，并且是被 P2 峰取代的。与此相反，Gazda 等(1993)在四角结构中继续能观测到 P3 峰，就像在正交结构的 $YBa_2Cu_3O_x$和 $YBa_2Cu_4O_y$中观测的一样。

• p. 191 •

Cannelli 等(1990)，Mi 等(1991)和 Berry(1990)全都讨论了在 YBCO 结构中基面内氧沿着 Cu(1)-O(1)链的动力学。中子和 X 射线衍射结果(Francois 等，1988；Greaves 和 Slater，1990；Wong-Ng 等，1990)指出，这些链事实上呈之字形组态，它们的氧位置在 a-或 c 方向上离开链轴，大约位移了 ±0.015nm的距离(见图 12-12)。氧原子在有效的氧位置上的应力诱导再分布，可以导致弛豫效应。显然，这个机制涉及的氧跳动不导致氧的长程迁移，因此可望激活焓比氧扩散的激活焓小得多。

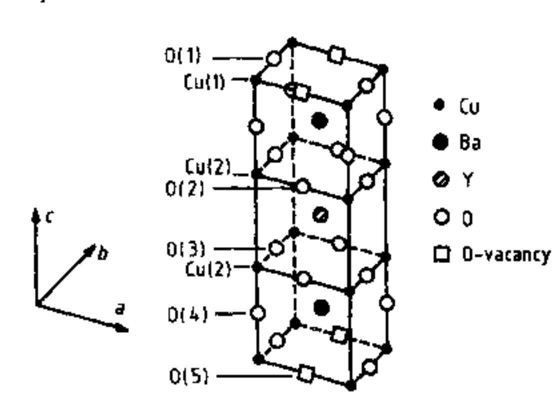


图 12-12 $YBa_2Cu_3O_x$ 的晶体结构。在正交相中，点阵参数是 $a=0.383$nm，$b=0.388$nm，$c=1.167$nm。在四角相中，$a=b=0.385$nm，$c=1.180$nm。O(1)到O(5)和 Cu(1)，Cu(2)指出非等价的氧或铜位置

P5 过程

正如前面指出的，已经非常普遍地把 P5 过程归因于在正交结构中氧在 O(1)和 O(5)位置间的应力诱导运动。既然这种运动相应于氧扩散所需要的运动，那么试图去寻找从机械谱学获得的信息和扩散实验结果之间的相互关系就十分自然了。

正如 Xie(谢晓明)等(1989)指出的，按照氧化学剂量比的观点，氧空位实际上是一种结构上的需要，而且主要占据 O(5)位置，这样就导致正交结构。正是这些因素决定了氧在 Cu(1)-O(1)-O(5)基面上的动性。正如图 12-13 示意指出的，氧的这种有序化意味着在 O(1)和 O(5)位置，氧的势能是不同的。

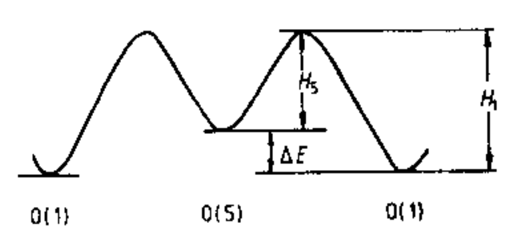


图 12-13 在 $YBa_2Cu_3O_x$ 正交相中氧位置 O(1)和 O(5)的示意的势能图

当然，在任意的有限温度，氧将按下式在 O(1)和 O(5)位置上分布：

$$\frac{C(1)}{C(5)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{12-56}$$

其中 $C(1)+C(5)=x-6$ 是基面上氧的浓度(假设忽略非基面上出现的氧空位)。

由于结构的正交性($a\neq b$)，适当的机械应力就可能引起 ΔE 的变化，进而引起氧在 O(1)和 O(5)位置上的并和时间有关的再分布。这样就导致了弛豫现象。对于这样一种反应型的点缺陷弛豫效应，Nowick 和 Berry(1972)已经推导出弛豫强度：

$$Q_{\max}^{-1} = \Delta \frac{C(1)C(5)}{C(1)+C(5)} \tag{12-57}$$

式中，Δ 是反比于 T 并且包含点缺陷应变张量强度的参数。而弛豫时间 τ 由下式给出：

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_5^{-1} = \nu_{O1}\exp\left(-\frac{H_1}{kT}\right) + \nu_{O5}\exp\left(-\frac{H_5}{kT}\right) \tag{12-58}$$

Xie 等(1989)采用在空气中不同温度退火然后淬火的方法，得到了不同的氧化学剂量比。他们利用上述关系计算了 $C(1)$，$C(5)$和 ΔE，并且发现，$Q_{\max}^{-1}$可以颇好地用 $C(5)$标度[这意味着，$C(5)\ll C(1)$]，并且在相应于从正交相向四角相转变的温度退火后，ΔE 变为零，也就是说，在这种情况下，$a=b$，而且 O(1)和 O(5)位置是等价的。

• p. 192 •

Cost 和 Stanley(1991)还考虑了基面上氧动性的另一个模型。它的基础是空位-氧原子偶极子的再取向。但是他们发现，基本的弛豫特征和从再分布模型获得的结果非常相似，这样就防碍了在两者之间做出选择。Cost 和 Stanley 还指出，这个弛豫峰比德拜峰略宽，并且按照弛豫时间的分布对此做了分析。他们认为根本的原因是控制弛豫时间的激活焓有一个分布。激活焓的分布非常对称，中心在大约 1.14eV，半高宽是 0.12eV。和 Xie 等的结果不同，他们没有发现在弛豫强度和氧化学剂量比之间存在清晰的相互关系，并把这部分地归因于他们的实验。他们的实验是在一个频率范围内做的，因此峰温也就不同(这也就影响了弛豫强度)。但是在另一方面，他们观测到峰高由于连续的温度描绘而降低，并认为这是由于部分除气造成的。这和 Xie 等发现的化学剂量比关系相矛盾。现在还没有对这种矛盾提出解释。

上面给出的弛豫时间表达式清楚显示，对于这个过程，相应的激活焓是 H_5，而对于长程扩散，由于需要 O(1)→O(5)→O(1)的连续跳动，H_1 应是占主导地位的激活焓。他们推导出扩散系数 D 的一般表达式，并且简化为

$$D = fa^2\langle\tau_{relax}^{-1}\rangle F(C(1),C(5))$$

此式表明，对于能够引起弛豫和扩散两种效应的过程，扩散系数依赖于平均倒弛豫时间。考虑到激活焓有一个颇广的分布，他们发现，扩散系数可以用一个表观激活焓描述，它略微和温度有关，并且和示踪扩散实验的结果符合得颇好。

P6 峰

就作者所知，这个峰仅在少数几篇文献中提到过(参见 Bonetti 等，1993)。这个峰是在充分氧处理的样品中观测到的，并且似乎和高度孪晶的晶粒开始重构有关。它的速率控制阶段可能是氧原子沿着正在消失的孪晶界的短程扩散。

如果这种解释是对的，那么 $P6$ 峰就标志着向第二类阻尼现象的合乎逻辑的过渡。这种阻尼是在陶瓷超导体中观测到的，和相变或类相变过程有关。

12.4.1.2　和声子特征有关的效应

超导电性是和电子-点阵交互作用有联系的，因此毫不奇怪，人们希望用机械谱学获得有关声子特征的信息。这种声子特征对新陶瓷超导体的超导性能同样有所贡献。当然，人们的兴趣不必限制在超导转变上，其它的相变或准相变对机械响应谱产生相似的效应，而另外一些和微观结构单元，如孪晶界、相界、位错等有关的非弹性表现也会帮助我们更好地了解材料的行为。

· p. 193 ·

对于这里所考虑的这类研究，一个主要的困难是材料的陶瓷属性。理想的情况是，人们应当使用完整的单晶体。但是实际上，目前可资利用的单晶体非常小，因此有关单晶体的工作报道极其有限。大多数的结果都是用不太理想的陶瓷材料获得的。这些材料在宏观均匀性方面，如相的成分、晶粒尺寸和形貌、织构和孔隙率等都存在着固有的不确定性。

为了说明目前所获得的这一类结果，下面将简略讨论一下与超导转变和其它准相变有关的一些效应。

超导转变的机械谱学

业已表明，在金属超导体的超导转变附近，对结构和弹性性能间的关系所做的热力学分析是非常成功的(例如，Testardi，1973)。Millis 和 Rabe(1988)对氧化物陶瓷超导体也使用了这种方法。结果表明，比热、点阵参数和声速在 T_c附近都有奇异性。他们把平均场自由能写作正常态贡献和超导态贡献之和，就能从平均场自由能推导出下面这些量在 T_c时的表达式：

- 点阵参数温度导数的不连续性
- 弹性模量的不连续性
- 弹性模量温度导数的不连续性

这些表达式中，除包含 T_c和正常态的点阵参数和弹性模量外，还包含一个描述非简谐性

的参数以及代表 T_c 对应变的依赖关系和在超导态中态密度的参数。预期的非连续性大小则由无量纲参数 ΔCT_cB^{-1} 决定(ΔC 是在转变温度 T_c 时超导对比热的贡献，B 是体弹性模量)，其数量级是 10^{-5}。这意味着，为了能观测到这些效应，确实需要很精确的实验。

· p. 194 ·

虽然已经有几个研究组报道了和热力学预期相一致的声速数据，大概目前最好的说明是 Shi 等(1989)在单晶实验中提供的。他们的结果示意地表示在图 12-14 中。由这些数据得到的声速不连续性相当于 200ppm[1] 的杨氏模量，而声速温度导数的不连续性大约是 35ppmK^{-1}。利用扭转振动方式，虽然观测到大约 75ppmK^{-1} 的声速导数的不连续变化，但是却没观测到声速的不连续性。这似乎暗示，剪切应力仅仅通过非简谐的交互作用效应影响 T_c，而纵应力的贡献还是线性的。Chang 等(1991)在某种程度上证实了这种观测。他们发现，对于宽范围的氧化铜化合物，剪切模量对压力的依赖性大大小于纵模量和体模量对温度的依赖性。这些作者指出，这可能和混合价效应有关。混合价效应使泊松比的数值变小，并导致纵向声子(引起单胞体积变化)比剪切方式(它们不改变单胞体积)有更强的点阵耦合效应。当然，这是和在这些材料中存在着显著的非简谐振动相一致的。

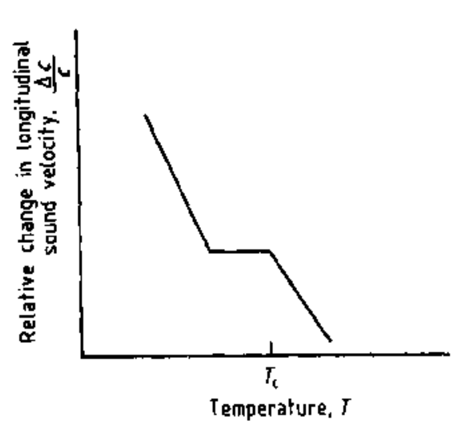


图 12-14 纵波声速相对变化 $\Delta C/C$ 的示意温度依赖关系。取自 Shi 等(1989)对 $YBa_2Cu_3O_x$ 单晶体所获得的数据

准相变过程和相关效应

在本节，我们将把注意力放在和这样一些过程有关的实验上，这些过程所引起的耗散峰和模量效应出现的温度和振动频率无关(虽然它可能和 $T=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 的符号有关)。

在 YBCO 材料中，在大约 85K，120K、170K、210K 和 240K 都观测到能量耗散，并且伴随有相应的弹性模量模模糊糊的跳动。

既然这些现象明显不是弛豫型的，Wang 等[Chen(陈小华)等，1988；Shen(沈惠敏)等；Sun 等，1988；Wang 等，1987]就把它们和点阵参数的变化，或者和点阵参数变化导致的两相共存，或者和上面两种效应的同时存在联系起来。在某些耗散峰温度范围内观测到的伪弹性和形状记忆效应，进一步证实了这种解释。

在铋-和铊-基的超导化合物中也观测到了相似的效应。点阵软化是这类准相变过程所固有的。有人已经建议，这种点阵软化在激励可能会导致超导电性的电子-点阵交互作用方面起重要作用。当然，这些效应同样也会导致微塑性、蠕变和与振幅有关的耗散和模量效应，这样也可能按照位错过程进行解释(Burenkov 等，1990)。

这种情况，连同下面的事实，即这里讨论的某些峰可能和与氧有关的峰重合，进一步说明，在像氧化物超导体那样的复杂结构中，机械谱学观测的复杂性。

1) $1\text{ppm}=1\times10^{-6}$，下同。——译者注

12.4.1.3 磁通线点阵行为的机械谱学

像其它第Ⅱ类超导体一样，在陶瓷高 T_c 材料中，超导态下的电流容量在很大程度上也是决定于磁通线点阵(FLL)的刚度。FLL 是当磁场在 H_{c1} 和 H_{c2} 之间时建立的(低于 H_{c1}，不允许磁场穿透到超导体内，而高于 H_{c2}，材料回到正常态)。在 FLL 的机械谱学研究中，已经使用了许多方法。但是到目前为止所获得的结果彼此还不完全一致，而且文献中提出的解释有时也互相矛盾。在本节，我们将讨论特别针对 FLL 行为研究的三种实验方法。

• p. 195 •

振簧技术

这种技术是 Brandt 为研究更为传统的第Ⅱ类超导体首先采用的(Brandt，1987)。试样按悬臂梁方式振动。研究纵向磁场对机械响应(共振频率和振动能耗散)的效应。这种实验组态，无论在理想的反磁行为情况下($H<H_{c1}$)，还是在 FLL 被钉扎的情况下，都允许对振动方式做颇为精确的分析。FLL 的钉扎是通过可借助 Labusch 参数，α(Labusch，1969)描述的钉点-磁通线交互作用实现的。用这种实验组态所预期的行为可以归纳如下：

• 在反磁态，共振频率 $\omega=\omega_1(B_a)$ 随磁感应强度 B_a 而迅速增加。这是由于屏蔽表面电流使试样的机械刚度增加。

• 当 $B_a>B_{c1}$ 时，穿透试样的磁通线可能相对于钉扎点而运动(假设钉扎点随振动的晶体点阵一起运动)，从而导致共振频率降低：

$$\omega^2(B_a)=\omega_1^2(B_a)-\omega_{pin}^2(\alpha,B_a) \qquad (12\text{-}59)$$

式中，ω_{pin}^2 是对于 ω_1^2 的(小)修正，它允许人们对 Labusch 参数 α 进行估算(ω_{pin}^2 正比于 $B_a^4\alpha^{-1}$)。

• 由磁通线运动引起的有关能量耗散，作为温度的函数，呈现一个峰。这反映了 α 的温度依赖关系。但是，依赖于实验条件，运动的磁通线既可引起粘滞型阻尼(和振幅无关但和频率有关)又可引起滞后阻尼(和振幅有关而和频率无关)，这样就使情况复杂化了。

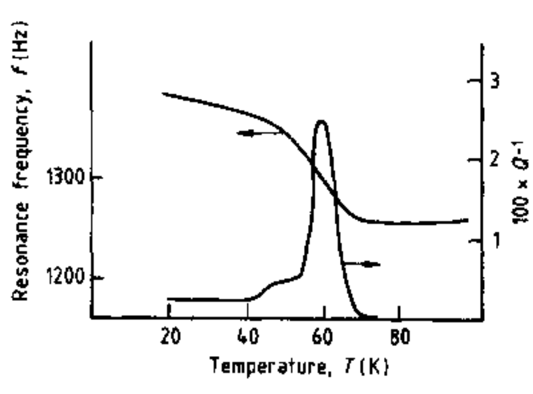


图 12-15 振簧数据的示意图，表明在 0.42T 的外加磁场下，Bi-化合物高 T_c 陶瓷超导体的 Q^{-1} 和共振频率，f 对温度的依赖关系；取自 Gupta 等(1989)

正如以前指出的，对于各种第Ⅱ类超导体，已经用振簧技术做了深入细致的工作。这里我们将只讨论对高 T_c 陶瓷超导体获得的某些结果，以便说明用这种方法可能得出的那一类信息。

• p. 196 •

图 12-15 取自 Gupta 等(1989)的数据。图中给出了单相熔融处理的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCCO)超导体的共振频率和有关的阻尼。$T_c=83K$(在 $B_a=0$)。测量在 0.42T 的恒定 B_a 下进行。在大约 60K，人们注意到一个尖锐而且很高的阻尼峰(≈0.02)和相应的频率变化{[f(20K)－f(100K)]/f(100K)≈0.1}。

从在不同磁场下的测量结果，可以发现，脱钉温度 T_D半对数地随 B_a变化。T_D定义为 FLL 完全不再和晶体点阵耦合的温度。这样，对于$T>T_D$，磁场就不再引起共振频率的增加。另外，T_D也可以定义为阻尼最大的温度。这种观测现象是和热协助磁通流动的模型(Kes 等，1989)有关的。按照这个模型，电阻的能量耗散服从指数的温度依赖关系，$\rho\propto\exp(-U_0/T)$，激活焓 U_0 正比于 B_a^{-1}。Gupta 等也提醒人们注意，阻尼对振幅的依赖关系可以用幂律描述，即 $Q^{-1}\propto a^n$，此处 a 是簧片自由端的振幅。低于峰温时，$n\approx0.3$，高于峰温时，$n=0$。可以这样来解释这种现象，认为它表明，在零-钉扎区域内，FLL 做粘滞运动，而在钉扎范围内，这种粘滞运动又增加了滞后阻尼贡献的成分，从而导致在阻尼对温度的依赖关系中出现一个峰。在 BSCCO 材料的单晶体中发现，对于弱场，即靠近 T_c时，$\ln B_a$对 T 的斜率急剧变化。这意味着，当接近 T_c时，FLL 脱钉的激活能降低。有人建议，这种观测结果是和从低温的二维超导电性向接近 T_c时的三维行为的转变相一致的(Gupta 等，1990)。

上面的简短讨论表明，在高 T_c超导体中，FLL 的行为本质上是非常复杂的，而且研究各种实验参数的影响也是十分必要的。现在我们对于 FLL 行为细节的了解还远未完成。现在情况是，一方面在文献中人们可以发现分歧性很大的各种解释，另一方面又需要从所有可能的方法获得更多的数据。显然，机械谱学，由于有很宽范围的实验参数[频率、振幅、外场(包括多种外场)等]，可能是一个很有价值的工具，用来提供有关纯电学和磁学响应函数的补充数据。

超声衰减和发散

振簧实验中可用的频率范围是颇为有限的(譬如说在 0.1Hz 和最高不过 10kHz 之间)。而利用行波的超声测量，原则上却能允许非常大的频率跨度(10^5-10^9Hz)。不仅如此，超声测量是真正的体测量，而振簧中表面的影响占主导地位。但是在另一方面，在超声实验中可以使用的振幅比较小，这意味着，一般不能研究和振幅有关的滞后效应，而且响应只能限制在线性范围。

Pankert(1990)考虑到这些因素，提出一个系统的方法，处理在高频范围内，FLL 动力学对(各向同性)第 Ⅱ 类超导体机械响应的贡献。

依赖于声波传播方向(由它的波矢，$\boldsymbol{k}$，给定)和磁感应方向($\boldsymbol{B}$，取沿 z 方向)的相对取向，人们获得了如下类型的响应：

(1) $-\boldsymbol{k}\parallel\boldsymbol{B}$：

既然在 $\boldsymbol{B}$ 方向的压缩波不同磁场耦合，就不能期望纵声模发生变化：$c_1(B)=c_1(0)$，$D_1(B)=D_1(0)$。在另一方面，剪切波将使 FLL 畸变，因而引起声速 c，和超声衰减 D 的变化：

• p. 197 •

$$c_{t,\parallel}^2(\boldsymbol{B})=c_t^2(0)+\frac{C_{44}}{\rho}\cdot\frac{\omega^2}{\omega^2+(C_{44}\Gamma k^2)^2} \tag{12-60a}$$

$$D_{t,\parallel}(\boldsymbol{B})=D_t(0)+\frac{C_{44}}{\rho}\cdot\frac{C_{44}\Gamma k^2}{\omega^2+(C_{44}\Gamma k^2)^2} \tag{12-60b}$$

此处，脚标"t"代表横向，ω 是超声圆频率，ρ 是密度，$C_{44}=B^2/(4\pi\mu_0)$是 FLL 的倾侧模量(包括钉扎效应)，Γ 是描述(线性)机械能耗散的广义弛豫系数。这种能量耗散由 FLL 相

对于晶体点阵的位移引起(也就是假设单位体积的能量耗散速率正比于$\Gamma^{-1}v_r^2$,此处v_r是FLL相对于晶体点阵的速度)。

(2) $-\boldsymbol{k}\perp\boldsymbol{B}$:

在这种情况下,沿$\boldsymbol{B}$方向极化的横模和磁场的耦合消失:$c_{t,z}^{\perp}(B)=c_t(0)$,$D_{t,z}^{\perp}=D_t(0)$。对于其它振动模,有如下结果:

$$c_{1,\perp}^2(\boldsymbol{B}) = c_1^2(0) + \frac{C_{11}}{\rho} \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2 + (C_{11}\Gamma k^2)^2} \tag{12-61a}$$

$$D_{1,\perp}(\boldsymbol{B}) = D_1(0) + \frac{C_{11}}{\rho} \cdot \frac{C_{11}\Gamma k^2}{\omega_s^2 + (C_{11}\Gamma k^2)^2} \tag{12-61b}$$

$$[c_{t,y}^{\perp}(\boldsymbol{B})]^2 = c_t^2(0) + \frac{C_{66}}{\rho} \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2 + (C_{66}\Gamma k^2)^2} \tag{12-62a}$$

$$D_{t,y}(\boldsymbol{B}) = D_t(0) + \frac{C_{66}}{\rho} \cdot \frac{C_{66}\Gamma k^2}{\omega^2 + (C_{66}\Gamma k^2)^2} \tag{12-62b}$$

式中,C_{11}和C_{66}分别是FLL的体模量和剪切模量。

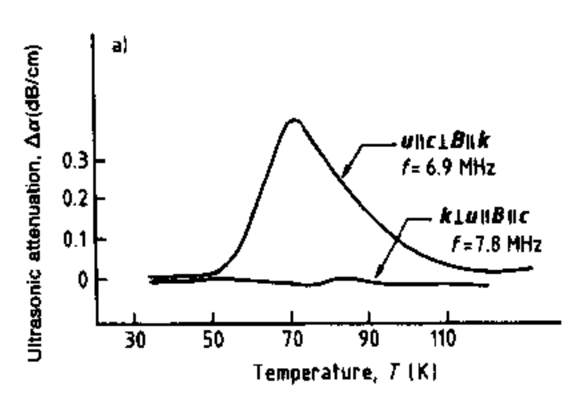
这些结果表明,对于和FLL耦合的超声波,人们预期声速将发散,这样在温度足够低,Γ已经消失的情况下,晶体点阵的弹性模量和FLL的弹性模量简单相加,而在没有FLL的情况下,当然就只剩晶体点阵的弹性模量。还可以预期,在$\omega=C_{ii}\Gamma k^2(i=1,4$或$6)$时,衰减呈现最大;可以把这个最大值出现的温度定义为"脱钉温度",T_D。

对于多晶YBCO,BSCCO和TBCCO($Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$)超导体已经获得了有关FLL对超声响应的实验数据(Lemmens等,1990,1991;Pankert等,1990,1991)。图12-16给出了一个典型的结果。注意,对于行进方向垂直于磁感应方向而极化方向平行于场方向的横波($\boldsymbol{k}\perp\boldsymbol{u}$),观测不到额外的衰减或速度发散。在另一方面,沿$\boldsymbol{B}$方向行进的剪切波,在5T的场中,则呈现大约$6\times10^{-4}$的速度发散和大约35dB/cm的额外衰减。这些数值说明了在这种研究中所需要的精确度(背景衰减是10dB/cm数量级)。Pankert(1990)和Lemmens等(1991)利用Kes等(1989)在热协助磁通流动(TAFF)模型中发展的方法,把耗散系数Γ同DC电阻率联系起来:

$$\Gamma = \frac{\rho_0}{B^2}\exp\left[-\frac{U(B)}{T}\right] \tag{12-63}$$

· p. 198 ·

(在FLL处于平衡态时有效),此处,$U(B)$是经验的Arrhenius型的激活焓,它描述了电阻率ρ对温度和场的依赖关系,ρ_0是常数系数,有Ωm的量纲。利用相应于超声衰减



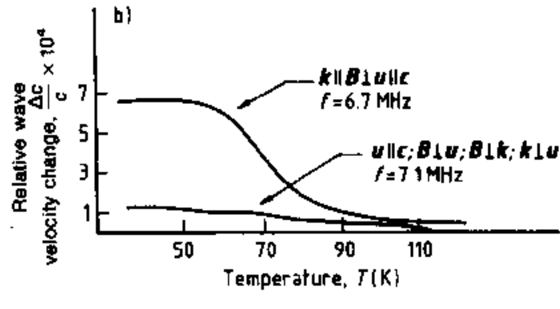


图 12-16 在织构的Bi-化合物中,超声衰减(a)和相对速度变化(b)对温度的依赖关系。外场($\boldsymbol{B}$)、超声波传播方向($\boldsymbol{k}$)和极化方向($\boldsymbol{u}$)相对于晶体学的c-轴有不同的取向[取自Lemmens等(1991)]

峰温的 Γ 值,并以 ρ_0 的估计值,$10^{-3}\Omega m$,作基础,他们推算了 $U(B)$的数值。$U(B)$的数值在 500—650K 的范围内(或 43 到 56meV)。这些数值可以用于计算任何频率时的理论峰温。结果表明,计算的峰温和实验观测的符合非常好。

Pankert 和 Lemmens 使用的处理方法看来特别适合于 BSCCO 系统。在另一方面,对于 YBCO 系统,符合仅仅是定性的:虽然衰减峰的强度仍然保持和外场的平方关系,但峰温却非常靠近 T_c(这样使简单的 Arrhenius 关系不能适用于电阻率),而且峰看来也太宽,太小。为了解释这些结果,作者们试图采用能导致宽激活能分布的无序概念。

采用磁性夹持试样的扭摆

D'Anna 和 Benoit(D'Anna 和 Benoit,1990;D'Anna 等,1991)为研究 FLL 动力学采用了一个颇为原始的方法。他们使用一台标准的亚共振受迫倒扭摆,但是在试样的夹持方法上做了改进。他们用垂直于试样旋转轴的外磁场,在试样中产生一个高达 0.2T 的磁感应。这样,在第Ⅱ类超导体的振动试样中,FLL 就受到弯曲形变。可以用简谐激发测量模量和能量耗散,而在静态扭矩作用下,和时间有关的响应则产生有关磁通蠕变的信息。磁通蠕变是亚稳定 FLL 在应力诱导下发生调整引起的。这个技术的先进性在于它的频率范围(10^{-5}—10Hz)和 FLL 应变范围(10^{-4}—10^{-1})很宽。目前获得的初步结果充分证明了这个方法的能力。例如,这个方法能够用于研究脱钉峰对应力的依赖关系,并且这样就证明了它是和热激活的滞后脱钉机制有关的。又如,在 BSCCO 材料中,他们利用临界脱钉应力和温度的依赖关系获得一个大约为 50meV 的激活能,这和在超声范围内获得的数值非常一致(参见 12.4.1.3 节)。他们指出,所获得的极限弛豫时间,$\tau_0=10^{-10}$s,对于在晶体中观测到的典型原子钉扎机制也是非常合理的。

• p. 199 •

12.4.2 薄膜

薄膜、层状材料和有表面改性层的体材料的行为越来越显得重要。不仅从纯科学的角度,而且从这类材料不断增长的应用角度看都是如此。除了各种微观技术和分析技术外,各种谱学对材料科学的这个充满魅力的领域发展都做出了重要贡献。因此那是毫不奇怪的,人们也使用机械谱学研究这类材料的某些特殊性能。

12.4.2.1 超声技术

表面声波(SAW)能够反映表面层的性能。显然,从最直接的几何学考虑,对基本上是二维的试样进行机械谱学研究,关键在于 SAW 的产生、传播和探测。Levy(1985)最近评述了这种技术的某些应用。图 12-17 给出了基本的实验布置。表面波借助于指型电极在压电衬底中产生,在和欲研究的薄膜试样交互作用后,由第二套指型电极探测。在这种实

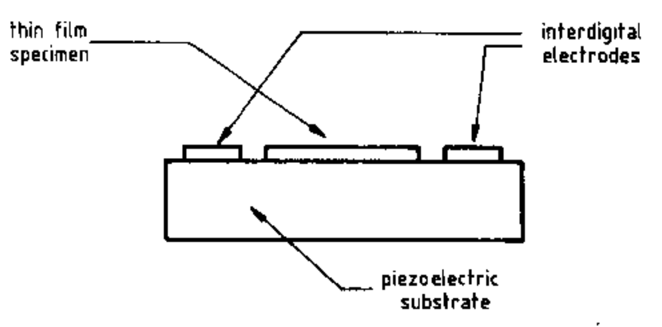


图 12-17 表面声波(SAW)装置的示意图

验中可用的频率由两个参数决定，一个是在衬底中建立起来的表面波速度，另一个是由指型电极的几何排列决定的波长。频率的典型范围是 600－1200MHz。

基本上可以把引起 SAW 衰减的各种机制区分开。其中之一是电子-声子交互作用。这已在文献中有详细的介绍，特别是它在超导材料研究中的应用。对超导材料的研究指出，在超导态和正常态之间衰减的比值是超导能隙的简单函数(实际上，对体超声波和对 SAW 使用同样的表达式)。超导材料中导致 SAW 衰减的另一个效应是声-电效应。正像 Adler(1971)描述的那样，在衬底中产生的压电场在导电膜中产生电荷。而导电膜被迫随 SAW 一起运动并且由于膜电阻面耗散能量。对于足够高的 SAW 频率，这样得到的 SAW 衰减应当正比于膜电阻。这种声-电效应已经用于超导体中的涡旋行为研究(Schenstrom 等，1985)。相似地，磁致伸缩能引起各向异性场的变化，SAW 通过这种变化和磁化耦合，因此又可用于研究磁性薄膜(Schmidt 等，1985；Wiegert 等，1985)。

• p. 200 •

12.4.2.2 低频技术

上面讨论的超声技术依靠特殊超声波和薄膜试样的交互作用，产生一个和仅处于极轻度加载状态的压电衬底的内禀衰减至少相当的衰减。使用低频共振技术的可能性是以更苛刻的考虑为条件的。在自支撑薄膜的情况下，它在机械谱学中是作为微型试样-夹持件使用的，这时遇到的困难无非是要避免外部的夹持带来的损耗。除此之外，对于大多数薄膜，当然包括所有的表面改性层和多层材料，人们不得不在有程度不同的大块材料存在的条件下进行检测。让我们考虑在一个“复合材料”中振动能相对耗散的普遍表达式，即

$$Q_c^{-1} = \frac{\sum_i \Delta W_i}{2\pi \sum_i W_i} = \sum_i \frac{W_i}{W_c} Q_i^{-1} \tag{12-64}$$

式中，脚标“c”代表复合材料，脚标“i”代表复合材料的组元，$\Delta W_i/W_i$ 是在第 i 个组元中每一周耗散的机械振动能分数。

对于一个由多少大些的衬底和在其上的一个(或多个)薄层组成的复合材料，相对于衬底，各层中的能量密度可以被忽略，因此 $W_c = W_1 + W_s \approx W_s$(脚标“s”代表衬底，“1”代表层)。因此

$$Q_c^{-1} = \frac{W_1}{W_s} Q_1^{-1} + Q_s^{-1}$$

并且人们还需要 $Q_s^{-1} \ll Q_1^{-1}$，以便使层材料对这个复合材料的阻尼有显著的贡献。

实际上，适当的选择衬底材料就可以颇为容易地满足上述条件。这种方法已在振簧实验中付诸实施，并且成功地使用了几十年。Berry(1988)最近评述了某些典型的应用。虽然在许多情况下，人们可以对衬底进行选择，但是如果考虑的问题是表面改性，例如用离子注入方法使表面改性，那么情况就不同了。在这种情况下，衬底的阻尼不一定足够小，以致现在的方法可能不再那么适用。正如 Berry 指出的，一种三层对称试样是很适用的几何布局，它由略微大些的衬底(典型厚度是 50－100μm，并且由低阻尼材料，像硅或二氧化硅，做成)和覆盖在衬底两边的薄层材料(典型厚度是 1μm)组成。把这个簧片形状的试样在一边固定，并激发它做弯曲振动。振动频率可以选取较低共振模式之一。这样，如果能够

激发前4个共振模式，那么频率范围就可以覆盖大约35倍。由于试样是对称的，而且层的厚度比衬底的小，那么人们就能够利用下面的近似来计算这个复合材料振簧的阻尼：

$$Q_c^{-1} \approx Q_s^{-1} + 6\,\frac{t_1}{t_s}\cdot\frac{E_1}{E_s}\cdot Q_1^{-1} \tag{12-65}$$

· p. 201 ·

和它的共振频率：

$$f_c \approx \frac{1 + 6\,\dfrac{t_1 E_1}{t_s E_s}}{1 + 2\,\dfrac{t_1 \rho_1}{t_s \rho_s}}\cdot\frac{1}{3}\,\frac{\alpha_n^4 t_s^2}{\pi l^2}\cdot\frac{E_s}{\rho_s} \tag{12-66}$$

此处，t_1 和 t_2 分别是每个薄层和衬底的厚度，l 是簧片长度，E_1 和 E_s 是杨氏模量，ρ_1 和 ρ_s 是密度，α_n 是常数且和振动模式有关（$\alpha_1^2=0.879$，$\alpha_2^2=5.5087$，$\alpha_3^2=15.424$，$\alpha_4^2=30.226$ 等）。振簧技术已经用于研究薄膜中和缺陷有关的各种性能。为了说明这种方法的潜在能力，我们可以考虑下面几个例子。

<u>固体中间隙溶质原子的扩散</u>

在电子和超导技术的许多应用中使用铌薄膜。在标准真空环境中，是否有氧的玷污，在某种程度上是使用铌薄膜的限制条件。氧 Snoek 峰（参见 12.3.2.1 节）对于原位跟踪氧玷污效应提供了独一无二的方法。Berry 和 Prichet（1981）令人信服地描述了如何利用复合振簧技术揭示铌膜中氧的玷污。铌膜厚 0.45μm，衬底是 50μm 熔融二氧化硅。把这个复合材料簧片放在 $10^{-6}-10^{-5}$Torr（$\approx 10^{-4}-10^{-3}$Pa）真空中热循环，最高温度到 440℃。虽然铌膜厚度仅仅占复合簧片的 2%，但是它的最大阻尼（$>10^{-2}$）远远高于衬底的背景阻尼（10^{-5}）。在簧片的第一、第二和第四振动模式下测量阻尼，还能够验证点缺陷再取向的弛豫强度对 T^{-1} 的依赖关系，并且还能够得到激活能。激活能是 1.12eV，和在大块材料中得到的结果符合极好。

氢是另一个可能的玷污源，并可能在薄膜技术中起重要作用。虽然目前还不能肯定氢在 b.c.c. 金属中引起 Snoek 峰（Birnbaum，1977），但是在金属玻璃中（金属-非金属型或金属-金属型），溶解的氢似乎能够引起滞弹性。这种滞弹性现象已经或作为 Snoek 型的阻尼峰或借助于 Gorsky 弛豫（De Batist，1972）得到了证实。Gorsky 效应是和作为膨胀中心的点缺陷在应力梯度场中的长程扩散有关的（Berry，1988）。

对于氢在金属玻璃薄膜中再取向的这种观测确实是很有意义的。虽然控制氢在晶体中运动的激活能是 0.1eV 数量级，但是在金属玻璃中，氢 Snoek 效应却相应于（和浓度有关）大约 0.5eV 的激活能。这也是从 Gorsky 型长程扩散实验所得到的数值。当然，金属玻璃的无序特征意味着，间隙杂质原子的位能有很宽的分布。这种分布大概是氢 Snoek 峰不对称和特别宽的原因。这样，详细研究这个弛豫过程的特征将有助于对非晶金属合金的结构和行为的深入了解。

· p. 202 ·

振动复合簧片技术的另一个应用是研究硅的离子注入效应（Berry，1988）。随着硼或氧的注入，观测到若干个弛豫峰。这些弛豫峰可能和一些特殊的点缺陷有关，这可以从弛豫强度随试样取向和随退火处理而发生的变化推测出来。这些观测结果表明，为了使所提

出的缺陷机制和所有有效的证据一致，还需要详细的实验，其中包括其它的辅助技术。

在薄膜中的晶界效应

虽然在薄膜中点缺陷再取向的效应，在很大程度上，看来和在大块材料中观测到的非常相似，但是在晶界行为的范畴内，却已证明存在显著的不同。这里，对晶界行为的兴趣也受到技术问题的推动，例如在 VLSI(超大规模集成电路)中观测到铝的相互连结和由此引起的性能迅速恶化。造成这种现象的原因是沿晶界的电迁移。已经找到了解决这个问题的办法，就是使用铝-铜合金而不用纯铝。

金属中，特别是铝中和晶界有关的滞弹性的历史确实很古老了，可以追溯到 1941 年的 Zener 时期(Zener，1941)，他建议由于沿边界的粘滞滑动，应力可能弛豫。这段历史也可以追溯到 1947 年的 Kê(葛庭燧)(Kê，1947a，b)，他是在 1Hz 频率附近对多晶铝丝进行了测量，他发表了首批有关晶界效应的机械谱学研究结果，从这些结果和后来的结果，人们得出的结论是，这种耗散峰是由热激活弛豫效应引起的，其动力学参数是 1.5eV 和 10^{-14}s。激活能和点阵扩散的激活能极为接近，但和 Zener 模型预期的不同。按照这个模型，对于和晶界粘滞性有关的机制，激活能相当小。相似的，实验上得到的 τ_0 也比从 Zener 模型推导的数值(和晶粒尺寸有关)小几个数量级。

Berry 和 Pritchet(1981)最早研究了铝和铝合金薄膜中的晶界峰 。Jülich 小组[Bohn 等，1990；Su(苏全民)等，1990]最近做了更详细的研究。这些作者使用各种不同的技术，把不同数量的铜(直到 19 at. %)加入到 $AlSi_{0.01}$的薄膜中。薄膜厚 1μm，是用溅射法在氧化的硅片上制成的。Al-Si 薄膜有〈111〉织构，平均晶粒尺寸是 3μm。

这些实验的一个主要结果是在商业纯铝和 $AlSi_{0.01}$薄膜中观测到晶界弛豫。它出现的温度比大块铝中的低很多，并且受一个大约是 0.5eV 的激活能控制。事实上，依赖于薄膜的热处理，可以观测到一个或两个峰。它们的激活能都是 0.5eV，但 τ_0 的数值不同，一个是 10^{-11}s，另一个是 10^{-13}s。第二个重要观测结果是，只要加入几百个 ppm 的铜，就足以把激活能提高到 1eV 水平，而 τ_0 则减小到大约 10^{-15}s。在另一方面，当铜的浓度超过 10% 时，就不再能够观测到晶界弛豫。当铜的浓度在 300ppm 和 5%之间时，弛豫强度基本上是常数，而且动力学参数也不变。这意味着，晶界中的铜浓度已经达到饱和。显然，很少量的铜，通过形成 θ 相沉淀，就可以强烈增加铝的晶界粘滞性，而硅在这方面是完全无效的。

· p. 203 ·

12.4.3 B.C.C.金属中的位错

正如早先所描述的(12.3.3.2 节)，位错可以产生若干种应力诱导弛豫效应。内禀的位错弛豫可以按照弯结的迁动和弯结对的形成予以解释，面和点缺陷交互作用的位错则导致另外的一些弛豫过程。依赖于位错的类型、在位错上可能产生的弯结的类型和点缺陷的类型(内禀点缺陷，如空位或自间隙原子，或杂质原子)，可以预期，在晶体材料中有一大组和位错有关的弛豫过程。

在 f.c.c.金属中，情况似乎是比较直截了当的。由于弯结非常容易迁动，可以预期，有关的弛豫应出现在很低温度。弯结对的形成是 Bordoni 峰的机制，这已成为普遍接受的观点。而对于重复性不太好且极易退火而消失的 Hasiguti 峰，通常的解释是由于位错和各种

内禀点缺陷的交互作用(De Batist,1972)。

在b.c.c金属中,情况是比较复杂和相互矛盾的。处理这个问题时,必须考虑这类材料位错芯的几何特点以及它们能够溶解很高浓度的间隙杂质的倾向。只是在最近十年左右,由于能够制备实际上无间隙杂质的试样,这方面才有了实质性的进展。这样,对b.c.c.金属中和位错有关的耗散谱,也才有了似乎普遍认同的解释。表12-3归纳了这些解释。

表 12-3 b.c.c.金属中与位错有关的弛豫峰[a]

弛豫峰(按峰温增高的次序)	弛豫机制
α_1	GKM(⊙)
α_2	KPF(⊥)
SK(H)(Snoek-Köster,氢)	H+⊥
γ	KPF(⊙)
SK(O,N,C)	(O,N,C)+⊥

[a] GKM代表几何弯结迁动,KPF代表弯结对形成,⊙代表螺位错,⊥代表非螺位错

下面将用某些结果说明目前对这个问题了解的状况。这些结果是用V族b.c.c.金属Nb和Ta得到的,并且主要是关于γ峰和氢Snoek-Köster峰[SK(H)]的行为。现在已经确信(Fantozzi和Ritchie,1981)γ峰是由螺位错中弯结对的形成引起的[KPF(⊙)]。

12.4.3.1 γ峰

• p. 204 •

在足够低的温度下,对仔细除气的Nb和Ta试样进行塑性形变,就可以引起γ峰。但是退火处理和机械谱学实验的实际实施都可能对弛豫强度和弛豫时间产生强烈的影响。D'Anna(1991)的等温实验特别令人信服地表明了机械谱学实验本身的影响。他在足以能产生γ峰的低温下形变试样,然后在相应于0.01Hz频率的γ峰峰温的温度下退火两天,同时使试样受到频率为1Hz的小振幅振动。当在这个恒定退火温度下测量阻尼时,随着频率的逐渐降低,观测到一个显著的γ峰。然而在随后逐渐增加和再逐渐降低频率的等温实验过程中,弛豫强度降低到一个较低的,且后来就不再进一步变化的数值。显然机械谱学实验的动作本身就可能足以引起微观结构的变化,进而导致材料响应的变化。这样,D'Anna得出如下结论:在新鲜形变的试样中,产生不可逆的(即不可重现的)γ峰,它在随后的退火过程中,由于温度或振动的影响,被一个可逆的γ峰取代,后者有略微不同的弛豫时间和小得多的弛豫强度。值得注意的是,在Nb和Ta中这种行为仅是定性相似的,定量上,Ta中的退火效应非常突出。

利用表12-1给出的方程,可以从实验测定的γ峰激活焓计算弯结对的形成焓,$2H_k$(⊙):

$$2H_k(\odot) = H_\gamma - H_k^m(\odot) + 2kT_\gamma$$

式中,H_k^m(⊙)是螺位错上的弯结迁动焓,对于Nb是0.07eV,对于Ta是0.034eV(Schultz,1991)。把等温实验(即作为频率的函数)得到的结果,和等时实验(即作为温度的函数)得到的结果(Schultz,1991)或循环塑性形变实验得到的结果(Ackermann等,1983;

Holzwarth,1989;Werner,1987)进行比较,得到下面的观测结果。

在 Ta 中,$2H_k(\odot)$的数值:对于可逆的γ峰是 0.74eV,对于不可逆γ峰是 0.82eV(以上均为等温测量的),对于等时阻尼实验是 0.88eV,对于循环塑性形变实验是 0.98eV。在 Nb 中,上述的数值分别是:0.56eV,0.65eV,0.65eV 和 0.67eV。D'Anna 建议,为了调和这些看似分散的数值,可以认为在发生弛豫的物质之间存在交互作用效应,并且因此使元弛豫过程减慢。

按照 Ngai(倪嘉陵)(Ngai 等,1988 和 Magalas,1993)首先提出的唯象方法,可以这样描述一个协同弛豫过程:

$$\tau^* = \tau_0^* \exp\left(\frac{H^*}{kT}\right)$$

其中

$$H^* = \frac{H_1}{1-n}$$

$$\tau_0^* = \left[(1-n)\omega_c^n \tau_{0,1}\right]^{1/(1-n)}$$

式中,H_1,$\tau_{0,1}$是元过程的激活参数,ω_c是表征耦合交互作用本质和强度的临界频率,n 是耦合常数($0<n<1$)。

对于γ峰,H_1 是耦合可以被忽略不计情况下($n=0$)的激活焓。D'Anna 假设参与γ弛豫过程(弯结对形成)的螺位错,通过(可逆的或不可逆的)位错芯反应,彼此交互作用,并在此基础上,对ω_c和 n 推导出似乎很合理的表达式。表达式中包括许多材料性能和外场参数,如温度、频率和应力幅。虽然外场参数是对数限定的,但是还是发现,主要的影响起源于位错密度(位错圈长度),特别是扩展割阶的尺寸。这种扩展割阶形成的原因是,b.c.c.金属中螺位错上的弯结可能在两个不同的晶体学平面内形成。

• p. 205 •

反过来,如果把可逆的γ峰看作是没有耦合时应出现的峰,那么就可以利用 $H^*[=2H_k(\odot)]$和 $H_1[=2H_k(\odot), n=0]$之间的关系计算 $n=1-H_1/H^*$。所得到的结果是:对于 Ta,$n=0.1$,0.16 和 0.24,它们分别相应于不可逆的等温γ峰,等时γ峰和循环塑性形变的;对于 Nb,上面的数值是 $n=0.14$,0.14 和 0.17。这些 n 值都比较小,这样的结果和γ峰对理想德拜峰的偏离比较小(峰的宽化和非对称性都比较小)是一致的,也和在等时实验中观测的比较小的振幅依赖关系是一致的(Funk,1985)。

12.4.3.2　SK(H)峰

Snoek-Köster(间隙溶质原子)峰是由位错-间隙溶质原子复合体的应力诱导弛豫引起的(Nowick 和 Berry,1972)。按照位错运动的弯结模型,Snoek-Köster 峰的激活焓依具体情况由下面 4 个表达式中的一个决定:

(1) $-X_k \gg L$(弯结平均自由程、X_k,比位错圈长度大,即弯结能够通过整个长度 L):当温度不太低时,

$$H_{SK} = H_k^m(\perp) + 2H_k(\perp) + H_i^m + H_i^B - 2kT \tag{12-67a}$$

当温度足够低,即位错已被间隙原子饱和的时候,

$$H_{SK} = H_k^m(\perp) + 2H_k(\perp) + H_i^m + \Delta H_p^i - 2kT \tag{12-67b}$$

(2) $-X_k \ll L$;

当温度比较高的时候，

$$H_{SK}=H_k^m(\perp)+H_k(\perp)+H_i^m+H_i^B-\frac{3}{2}kT \qquad (12\text{-}68a)$$

对于饱和位错，

$$H_{SK}=H_k^m(\perp)+H_k(\perp)+H_i^m+\Delta H_p^i-\frac{3}{2}kT \qquad (12\text{-}68b)$$

式中，$H_k^m(\perp)$是弯结在非螺位错上迁动的激活焓，$2H_k(\perp)$是弯结在非螺位错上的形成焓，H_i^m是间隙原子 i 的迁动焓，H_i^B 是非螺位错和间隙原子 i 之间的结合焓，ΔH_p^i是控制间隙原子 i 固溶度的沉淀焓。

D'Anna 利用等温实验把氢 Snoek-Köster 峰的观测扩展到较低温度，这样就发现了对 Arrhenius 行为的严重偏离。对于铌，激活参数确实从低温时的 0.18eV 和 10^{-7}s 变到高温时的 0.32eV 和 10^{-13}s，然而对于钽，这种偏离却不太显著(从 0.22eV 和 4×10^{-9}s 到 0.26eV 和 2×10^{-10}s)。有趣的是，高温数值和从等时实验得到的结果非常一致，而且在 D'Anna 的等温实验中还发现，SK(H)峰严重偏离德拜行为：它比理想的德拜峰宽很多(大约 5 倍)并且也非常不对称，低温侧比高温侧更宽。不对称性和峰的宽化与温度无关，这似乎表明，仅仅有一种机制引起 SK(H)峰。另一方面，等时实验常常导致这样一种 SK 峰(对各种类型的间隙原子)，当把它作为温度 T 的函数作图时，峰非常对称。这意味着，它的非对称性刚好和在等温实验中观测到的相反。就本文作者所知，这种效应目前尚未得到解释。

• p. 206 •

Schultz(1991)归纳了从其它实验推导的 $H_k^m(\perp)+2H_k(\perp)$和 H_H^B 的数值。人们利用这些数值可以估算在位错被氢饱和的情况下 SK(H)峰的激活焓。这样得到的结果是：对于 Nb，0.23eV 到 0.27eV；对于 Ta，0.20eV 到 0.22eV。这些数值和从较低温的等温实验得到的没有太大的不同。当然，这种一致性大概多少有点巧合，这是因为它包含着几种现在还不十分清楚的贡献，而且它也不能对 Snoek-Köster 效应的许多次级特征提供满意的解释，例如，虽然可以把激活能随温度或频率而增加的原因归因于 H_H^B 项的作用超过 ΔH_p 项的作用，但是仍不能满意地解释非 Arrhenius 和非德拜行为。如果 H_H^B 项的作用相对于 ΔH_p 项的作用确实占主导，人们就可以利用 SK(H)效应估计位错和氢之间的交互作用能，对于 Nb 和 Ta 大约都是 0.2eV。

考虑到对 Snoek-Köster 峰提出的物理机制，即参与弛豫过程的两类缺陷间的交互作用，当然它们各自本身也会有交互作用，人们就应当明了，在整个分析中不能忽略耦合效应。Sun 等(1990)实际上利用以前在 γ 峰的章节中已经讨论过的 Ngai 的方法，分析了在 b.c.c. 金属中和"重"间隙原子，特别是铁中的碳和钽中的氧有关的 Snoek-Köster 峰。初级缺陷的耦合使弛豫过程减慢。他们把实验数据同这种慢化弛豫产生的阻尼峰的理论公式拟合，就能够推导出耦合常数 n 的数值。利用这个 n 值和由不同频率的实验得到的 SK 峰有效激活焓，他们进一步得到控制初级缺陷弛豫的真实激活焓。正如从 Q^{-1}公式预期的那样，这个数值也和从弛豫峰低温边的斜率推导出来的数值相当。Sun 等注意到，这个"真实"激活焓和引起 Snoek-Köster 峰的间隙原子的 Snoek 弛豫的激活焓一致。这就意味着，

间隙原子的再取向和迁移跳动可能是基本弛豫机制。由这种拟合过程得到的 n 值在 0.3 和 0.6 之间变化。Sun 等认为这是很合理的。这些 n 值大于 D'Anna 从 Nb 和 Ta 中的 γ 峰获得的数值。这意味着，在 Snoek-Köster 现象中涉及着更强的耦合效应。对于 SK(H)峰，如像 D'Anna 所测量的，也试一试使用 Ngai 的方法是有趣的。对背景贡献做出合理的推测并扣除后，就可以粗略分析他的阻尼峰的低温边斜率。这样得到一个近似为 0.05eV 的激活焓。这个数值确实和氢在 Nb 和 Ta 中的迁移焓符合很好。显然，这只是一个粗略的估计，但是它确实意味着，进一步深入考察耦合弛豫的概念肯定是有价值的。

12.4.4 复合材料

12.4.4.1 引言

• p.207 •

复合材料，主要是由于它们的比强度特性，已经得到了广泛的应用。而且很多试图应用复合材料的场合也需要噪声和振动控制(Gibson，1992)。因此对它们的刚度、阻尼和机械强度进行了解是很重要的。虽然一般都认为复合材料的种类基本上无限多，但是在这里，我们还是打算把讨论限制在二组元复合材料。它由基体材料和在其中嵌埋的一组弥散(增强)填充物组成。作为基体材料，人们最常遇到的是颇具延性的金属(或合金)，或是粘弹性的或橡胶类的聚合物。填充物的形状是颗粒或纤维，它们可以是强的金属、玻璃、陶瓷或聚合物等。虽然颗粒增强的复合材料基本上是各向同性的，但是对以足够长的纤维为基础的复合材料，情况显然就不同了。长纤维倾向于某种程度的平行排列，这样就使复合材料的性能有了显著的方向性。

在模拟复合材料的机械响应时，人们面对的问题是，不仅要把基体和纤维材料的特性而且还要把它们之间的界面的特性综合在一起，在必要的情况下，还要考虑由填充物的几何排列引起的各向异性。这确实是一件极庞大的任务。即使忽略可能会导致非线性响应函数的界面效应，人们也很难在整个实验参数(应力取向、应力幅、频率和温度等)范围内，对复合材料的动态机械行为进行精确的描述。只要我们考虑到，即使对"纯"基体，构造一个包括上述各个方面的本构方程，也不是一件简单的事情，它需要建立一个颇为复杂的数学式，那么，对上述关于复合材料的说法，也就不感到意外了。Kolsky(1956)早在 1956 年就已经清楚地说明了这个问题。他指出，简单的力学模型[如 Voigt(1892)或 Maxwell(1890)模型，甚至标准滞弹性固体模型，见 12.2.2 节]，在描述各种线性粘弹性聚合物的复模量对频率的依赖关系方面是完全不够的。

在线性行为的假设下(即忽略金属基体中的高应力幅位错效应和基体-填充物滑动等等)，Hashin(1970)引入了"相应原理"，以便从一个假设已知的实弹性模量过渡到复模量，在此过程中仍然让它的张量特征由材料内部的对称性决定。获得复合材料弹性模量的一个方法是应用"混合规则"。例如，对纤维增强的复合材料的复杨氏模量，E^*，就有如下的表达式：

$$E^* = v_f E_f^* + v_m E_m^*$$

式中，v_f和 $v_m(=1-v_f)$是纤维和基体的体积分数，E_f^* 和 E_m^*是纤维和基体的复杨氏模量。以这种方式也处理了比较复杂的几何情况，例如像颗粒增强或随机取向短纤维增强的情况，并且相当成功(Suarez 等，1986；Sun 等，1985)。

为了既在微观(材料)又在宏观(系统)两个水平上对复合材料进行力学模拟,另一个方法是利用应变能描述法。这个方法基本上是把系统的机械响应划分为和系统各个单元有关的贡献:

$$\Phi_s=\frac{\Delta W_S}{2\pi W_S}=\frac{\sum_i \Delta W_i}{2\pi\sum_i W_i}=\frac{\sum_i \phi_i W_i}{\sum_i W_i}$$

可以用此式计算来自不同的亚复合材料的贡献(例如多层纤维增强的复合材料层合板)或在多轴应力情况下来自不同应力分量的贡献。

• p. 208 •

为了把这种应变能方法应用于不同类型复合材料中的各种几何组态,许多作者都做出了贡献。结果表明,理论分析与从各种类型的纤维增强金属基和聚合物基复合材料获得的实验数据达到了非常合理的一致。

下面将选择几个例子说明目前已经获得的一些结果。

12.4.4.2 纤维增强聚合物基复合材料

Adams 和 Bacon(1973a,b),Ni 和 Adams(1984)及 Wren 和 Kinra(Wren 和 Kinra,1990,1992;Kinra 等,1991)用与应变能方法相结合的层合板理论和相应原理计算了复合层合板的阻尼。他们使用的复合板由任意数目的单一取向的薄片组成,在各个薄片中纤维相对复合板纵轴有各不相同的取向角,θ_k。考虑到一个薄的横向各处同性的薄片具有正交弹性对称,并且这样选取薄片的坐标系统,使其纤维沿 e_1 轴,那么应力-应变关系是

$$\begin{pmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_6\end{pmatrix}=\mathrm{M}\begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_6\end{pmatrix}\tag{12-69}$$

式中,模量张量 M 的分量 M_{ij}是

$$\begin{aligned}&M_{11}=\frac{E_{11}}{1-\nu_{12}\nu_{21}},M_{22}=\frac{E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}},M_{12}=\frac{\nu_{21}E_{11}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}\\&M_{66}=G_{12},M_{16}=M_{26}=M_{61}=M_{62}=0,\\&\nu_{21}E_{11}=\nu_{12}E_{22}\end{aligned}\tag{12-70}$$

式中,ν_{ij}是泊松比。

对这样的层合板进行梁分析,人们就得到了相应于特殊的层合板几何和梁的机械扰动的应力分量。例如对于一个受到纯弯矩作用处于平衡的对称层合板,可以发现,应力状态约减为只有一个纵应力(σ_L)、一个横应力(σ_T)和一个剪切应力(τ_{LT})。对于层合板中的每个薄片都可以计算这些应力分量,当然对不同薄片必须考虑取向角 θ_k。然后就可能分别计算相应于这些薄片应力的应变能,从而得到 W_L,W_T 和 W_{LT}。假设是线性行为,总阻尼就是每个应力分量阻尼贡献的和:

$$\Phi_{tot}=\frac{\Delta W_{tot}}{2\pi W}=(\Phi_L W_L+\Phi_T W_T+\Phi_{LT}W_{LT})W^{-1}\tag{12-71}$$

图 12-18 表明,一个碳纤维增强环氧树脂梁的弯曲振动阻尼能够很好地按照 Φ_L、Φ_T 和 Φ_{LT}各项贡献来描述。

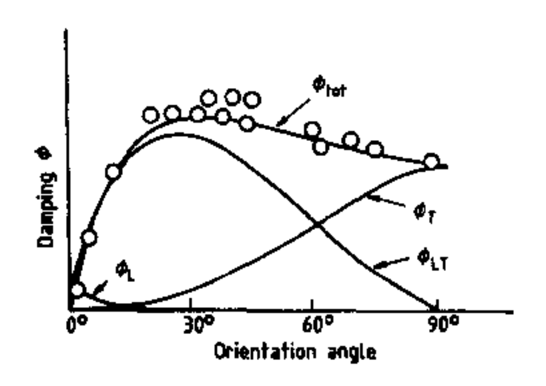


图 12-18 碳纤维增强塑料的弯曲振动阻尼对取向的依赖关系，指出了 Φ_T 和 Φ_{LT} 贡献以及 Φ_{tot} 和实验数据（○）的一致性［取自 Adams (1983)］

• p. 209 •

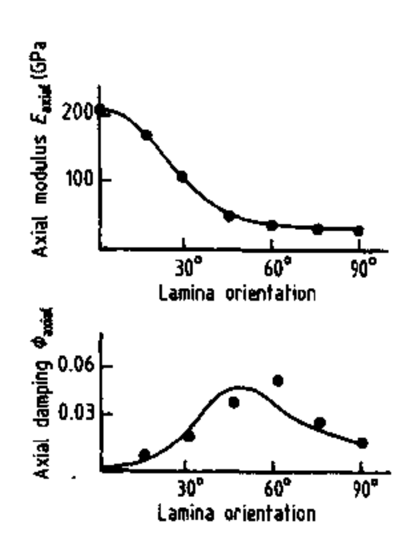


图 12-19 石墨增强铝基复合材料的轴向模量，E，和阻尼 Φ 对取向的依赖关系，表明和层合板理论的结果一致［取自 Wren 和 Kinra（Wren，1990；Wren 和 Kinra，1992）］

12.4.4.3 纤维增强金属基复合材料

利用上面描述的方法，Wren 和 Kinra（1990，1992）对于以 6061 铝和一种镁锆合金为基体材料的石墨纤维金属基复合材料的阻尼行为进行了广泛的研究。他们使用有各种纤维取向的复合材料层合板，使它们受到单轴的（纵向的）和弯曲的机械振动，同时也考虑频率和振幅的效应。这种研究的某些主要结论可以概述如下：

• 石墨-铝复合材料的刚度（用动态模量表示）和阻尼对取向的依赖关系可以很好地用层合板理论的结果描述（见图 12-19）。

• 动态模量的实验值和理论预期符合极好。理论值是按照层合板理论，根据纤维和基体材料性能计算的。

• 在单轴和弯曲机械振动实验中得到的结果有显著的不同（见表 12-4）。造成这种矛盾的部分原因，可能是在这两种实验中试样的应变幅和应力分布不相同。

表 12-4 从单轴(U)和弯曲(F)振动测定的石墨纤维铝基复合材料机械性能的比较[a]

	E_L(GPa)	E_T(GPa)	G_{LT}(GPa)	$\Phi_L(10^{-2})$	$\Phi_T(10^{-2})$	$\Phi_{LT}(10^{-2})$
U	160	37	16	0.4	1.6	3.2
F	208	30	15	0.01	1.8	6.3

a 脚标"L，T，LT"分别代表"纵向的，横向的，剪切的"。

总之，人们可以首先对非常确定的单层板复合材料的动力学响应进行精确测量，以便提取纤维材料的机械性能（动态模量，阻尼）数据，然后利用这些数据模拟更复杂的多层多取向的层合板。

当然，这个方法还没有包括非线性效应，纤维-基体界面交互作用的效应和在复合材料内纤维长度、纤维形状和纤维取向的变化所带来的效应。但是，可以预期，机械谱学将对进一步了解复合材料的微观和宏观机械性能继续做出重要的贡献。

• p. 210 •

12.4.5 高阻尼材料(HIDAMATs)

12.4.5.1 引言

机械谱学的一种应用是作为工具,用于研究决定材料性能的各种过程。在这种情况下,唯一的条件是和机械探测场有耦合。在另一方面,高阻尼本领可能是材料的一个有用的性能。在这种情况下,机械谱学,除了在阐述材料特征方面的应用,还是为某些特殊应用选择材料时进行相互比较的必要手段。

为了减小可能引起声响,设备故障甚至破坏以及使用者不适的有害位移幅,需要把机械振动能耗散。虽然借助于所谓系统方法,即通过细心设计避免共振现象并把振动集中到那些相对无害的地方,可以使振动能大量耗散,但是,非常明显,材料的内在阻尼机制也能够对这个目标做出相当大的贡献,而且在材料方面的投资还比较少。

根据本丛书的主旨,我们将重点讨论可能会赋于材料高阻尼本领并使它成一种实用的高阻尼材料或 HIDAMAT(De Batist,1983;Golovin 和 Golovin,1990)的那些机制。从应用观点看,为了吸音和吸收较大位移幅,超高频机制不可能是很有用的。我们也不讨论仅在很窄温度范围内出现的那些现象,虽然它们可能会导致很高的阻尼(例如,非晶聚合物中的玻璃化转变等)。

12.4.5.2 位错引起的阻尼

大概最直截了当应用材料阻尼吸振的例子是用循环塑性形变吸收地震时(大)建筑物的相对位移所涉及的机械能。

Robison(1985)描述了许多设计。这些设计的基点是处于各种组态中的钢和铅的滞后形变。铅特别适用,这是因为铅在室温就有迅速回复的能力。在地震引起的低频(数量级是 1Hz)下,在数量级是 100%的应变幅(相当于数量级是 10cm 的位移幅)下,铅能循环形变相当多的周次而没有残留损伤。这个例子已经指出了对高阻尼材料需要的一个重要边界条件:引起高阻尼本领的微观结构不应当由于机械扰动而破坏。

微塑性在适当条件下也可能导致比较高水平的能量吸收,这和位错脱钉过程有关,正如 Granato-Lücke 模型对滞后位错阻尼描述的那样。

材料的高阻尼来自位错过程的典型例子是镁和某些镁合金以及灰口铸铁。

• p. 211 •

镁,由于密度低,在重量轻是主要考虑因素的应用场合,是一个潜在的材料。它的六角结构意味着在塑性行为方面有很大的各向异性,因而必须使用等轴细晶粒的多晶材料。滞后的位错阻尼和振幅有关,并且受位错和(弱)钉点之间交互作用强度的控制。图 12-20 举例说明,在镁中位错脱钉应力(与 Q^{-1}开始和振幅有关的应力水平有关)怎样随合金元素种类而变化和只有在足够高的振幅时才能得到较高的阻尼。当然加入合金元素引

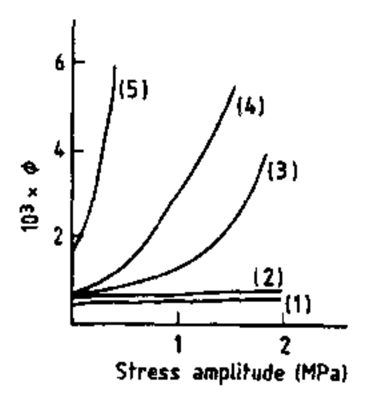


图 12-20 合金化对镁中与振幅有关的阻尼的效应。(1):Mg+24%Sn;(2):Mg+18%Al;(3):Mg+15%Cu;(4):纯 Mg;(5):Mg+14%Ni [取自 Sugimoto 等(1977)]

起的微观结构也起很重要的作用。但是作为合金化另一个目的的强化效应不应当限制滞后型的位错脱钉。Sugimoto 等(1977)列举了为获得既有高强度又有高阻尼的合金应该满足的一些条件。这些条件中尤其重要的是需要有足够大的镁晶粒和足够低的固溶杂质,这些杂质起弱钉扎点作用以便使 Granato-Lücke 机制开动。参考 Granato-Lücke 模型的滞后型阻尼表达式:

$$Q^{-1} = \frac{C_1}{\varepsilon_0}\exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon_0}\right) \tag{12-47}$$

这些条件可能和 C_1 随晶粒尺寸的变化有关:对于 $20\mu m$ 以上的晶粒尺寸,人们发现 C_1 达到饱和,大约是 3×10^{-7},而随晶粒尺寸减小,它迅速降低。由于 C_1 依赖于 L 和 l,即依赖于强钉扎点之间的(L)和弱钉扎点之间的(l)位错圈长度,因此这就清楚地表明,这两个参数都可能受到晶粒尺寸(也就是可能起杂质偏聚尾闾作用的晶界的比面积)和可能起弱钉扎点作用的杂质浓度的影响。

灰口铸铁大概是最早知道的高阻尼金属合金。但是能够非常令人信服地把铸铁的阻尼本领归因于石墨夹杂物中出现的位错过程,却仅仅是较近期的事。Adams 和 Fox(1972,1973)仔细分析了夹杂物形貌、基体结构和微形变的影响,并且得出如下结论:高阻尼本领的原因必须在石墨中,而不是在基体中或基体-石墨界面中去寻找。Miller 等(1981,1983,1985)证实了这种推测。他们比较了铸铁和石墨的阻尼谱(图 12-21),发现这两种材料有同样的阻尼特征:从 $T<200K$ 时较低的水平突然增加到 $T>250K$ 时的较高水平。虽然这种阻尼效应对频率和加热或冷却速率的依赖关系和相变时可能预期的关系相似,但是其它技术并没有揭示石墨在这个温度范围发生相变的证据。因此,Miller 等(1985)发展了一个模型,它使人们能够解释温度的效应和在两个温度段观测到的不同的频率依赖关系。确实已经发现,在低温,阻尼基本上和频率无关,而当 $T>250K$ 时,阻尼随频率增加而增大。在位错运动方程(其中忽略惯性项)中加上干摩擦回复力,就能够证明,即使没有脱钉过程,也会有滞后型位错阻尼,并且得到下面的 Q^{-1} 表达式:

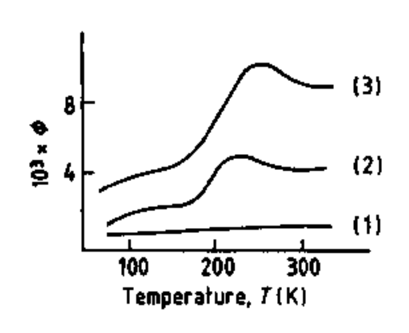


图 12-21 在白口铁(1),灰口铸铁(2)和石墨(3)中,示意的阻尼对温度依赖关系的比较[取自 Miller 等(1985)]

• p. 212 •

$$Q^{-1} \propto \Lambda L^4(\omega B + H) \tag{12-72}$$

式中,Λ,L 和 B 照例是位错密度、位错圈长度和粘滞系数,H 是反抗位错运动的干摩擦的量度。当 $\omega B \ll H$ 时,显然就会得到一个和频率无关的阻尼贡献,否则阻尼随频率而增大。为了解释在 200K 和 250K 之间阻尼的增加,Miller 等假设,在这个温度范围出现脱钉,从而导致 L 增加。这个模型和 $T<200K$ 时频率依赖性的消失是一致的,这是因为 H 随位错的振幅呈反比变化,而在低温位错极可能是不动的。这个模型也和在含夹层杂质的石墨试样上获得的结果一致。人们发现夹层杂质显著增加高温区的阻尼,而钉扎强度随夹层杂质分子的尺寸同时变化。还发现低温模量也由于这些杂质的出现而增加。这个模型的预期之一是,在 200K 和 250K 间的转变温度范围,应当出现 Granato-Lücke 型的振幅依赖关系,显然,目前尚未研究这个问题。

12.4.5.3 界面引起的阻尼

可以产生高阻尼的第二大类机制可以概括地说是和界面位移有关。固体中可能有各种界面，如晶界、孪晶界、变体界面、磁或铁电畴界等。由于这些界面可以和机械应力耦合，而且它们的运动受到（粘滞和或干的）摩擦，因此可以预期有机械能耗散。我们将简略讨论在铁磁材料和铁电材料中的阻尼效应，以便说明这种机制。

铁磁材料

·p.213·

早在半个世纪以前，人们就已经知道，在铁磁材料中有阻尼现象。50年代以来，理论模型得到了发展，并且有过几次评述（Nowick 和 Berry，1972；De Batist，1972；Cochard，1959；Cullity，1972；Bozorth，1951）。既然我们在这里对高阻尼材料感兴趣，所以将把讨论限制在滞后型的阻尼贡献。这种阻尼和引起磁滞后的畴壁不可逆跳动有关。在这种情况下，畴壁跳动的原因则是，把材料磁的和机械的特征耦合起来的磁致伸缩。把在不太高磁场中观测到的关系转换到机械的情况（即假设模量和应力有线性关系），就得到滞后型磁-机械能量耗散的如下表达式，它和应变幅 ε 有关

$$Q^{-1} = A\alpha E^2\left(\frac{\lambda_s}{I_s}\right)^3\varepsilon \qquad (12\text{-}73)$$

式中，A 是数量级为 1 的常数，α 是磁滞后系数，用以描述磁感应对磁场的线性依赖关系，E 是杨氏模量，λ_s是饱和磁致伸缩应变，I_s是饱和磁化强度。

显然，方程(12-73)仅能应用于足够小的振幅，此时应力和模量之间（或磁场和磁感应之间）有很好的线性近似关系。在较高振幅时，出现磁饱和，畴壁不再可能进一步运动，因而能量耗散也就达到了一个饱和水平。这样，Q^{-1}将随应力或应变，按 ε^{-2}的规律而降低。图 12-22 示意表示了磁-机械阻尼对许多参数（温度、应变幅、频率和磁场等）的依赖关系。当然，阻尼对温度和磁场的依赖关系反映了它和材料铁磁特性的关系。面对频率的依赖关系仅在非常高的频率才出现，这就表明，产生这种阻尼的机制具有滞后的并且和频率无关的特征。

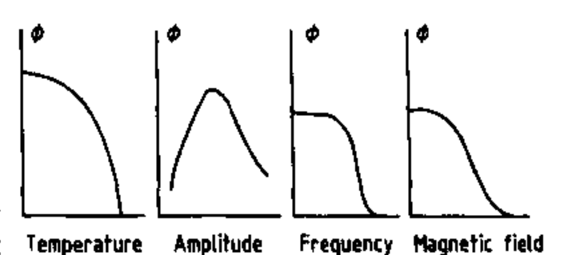


图 12-22 磁-机械阻尼对温度、应变幅、频率和磁场依赖关系的示意图[取自 De Batist(1983)]

热弹性马氏体

在呈现热弹性马氏体相变的材料中，阻尼现象非常复杂，至今还远没有被完全了解清楚（De Batist，1992；Van Humbeeck，1990）。除了刚好出现在相变点附近的效应（我们在这里将不予讨论），在马氏体（低温）相中常常观测到非常高的阻尼。从观测到的这种阻尼对振幅的依赖性看，通常把它笼统地归因于材料在应力诱导下的重构。变体边界的运动或变体边界和点缺陷的交互作用或二者兼面有之，都会导致材料的重构。这类滞后行为和 Granato-Lücke 根据位错脱钉描述的没有什么不同。实际上，几位作者[Dejonghe，1976；Il-

czuk 和 Morawieck，1990；Tirbonod 和 Koshimizu，1981；Van Humbeeck，1983；Zhu（朱劲松）等，1983]已经对他们的和振幅有关的阻尼结果，得到了很好的线性 Granato-Lücke 图。这意味着，在热弹性马氏体材料中，经常观测到的和振幅有关的高阻尼，是由于可导致相当大非弹性应变的脱钉型过程。虽然 Granato-Lücke 的脱钉型应变，原则上是限制在一定程度内的，但是在较高振幅时，即应力超过由于摩擦束缚力决定的某个临界值时，可以预期产生类塑性的应变。这样描述的过程有可能导致随振幅线性增加的阻尼（Dejonghe 等，1976）；几位作者已经报道了阻尼和应变幅之间的线性关系（Tirbonod 和 Koshimizu，1981；Morin 等，1981；Hausch 和 Török，1981）。前面已经提到的在变体边界和点缺陷之间的交互作用，是从许多非常详细的实验中推导出来的，这些实验涉及马氏体相中的阻尼对时间的依赖关系（Ilczuk 等，1987；Morin 和 Guenin，1983；Morin 等，1985，1987；Van Humbeeck 和 Delaey，1982；Van Humbeeck，1985）。这些实验指出，阻尼和模量都随时间变化，其变化方式是频率、应变幅和温度（阻尼实验或时效温度）的函数，而且，似乎至少有两个特征时间标尺，按照它们出现了不同的结构演化。这些观测结果和所谓马氏体稳定化涉及的过程有关，并且暗示，在材料中出现的微观结构演化不仅决定于它的热历史，而且还强烈地受到有关结构缺陷不同程度的长程振荡运动的影响，缺陷的这种运动则是由机械谱学实验中使用的振动引起的。

这些结果再次说明，在欲研究的性能和为此进行的实验之间存在着相互联系。它们也指出，获得以非平衡结构为基础的高阻尼材料是非常复杂和困难的。

• p. 214 •

12.5 致　谢

现在的手稿是在 University of Antwerp 和 VITO（Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek），Mol. 之间的合作协议框架内准备的。它得到“高温超导体鼓励计划”的部分支持和 Belgian State，Prime Minister's Service，Science Policy Office 的资助。

12.6 参考文献

Ackerman, F., Mughrabi, H., Seeger, A. (1983), *Acta Metall. 31*, 1353.

Adams, R. D. (1983), *J. de Phys. 44*, C9, 29.

Adams, R. D., Bacon, D. G. C. (1973 a), *J. Compos. Mater. 7*, 53 and 402.

Adams, R. D., Bacon, D. G. C. (1973 b), *J. Phys. D. Appl. Phys. 6*, 27.

Adams, R. D., Fox, M. A. O. (1973), *J. Iron Steel Inst.* 37.

Adler, R. (1971), *IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-18*, 3.

Belko, V. N., Darinskii, B. H., Postnikov, Y. S., Sharshakov, I. M. (1969), *Fiz. Met. Metalloved. 27*, 141.

Berry, B. S. (1955), *J. Appl. Phys. 26*, 1221.

Berry, B. S. (1988), in: *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials:* Gupta, D., Ho, P. S. (Eds.). Park Ridge, NJ: Noyes Publications, p. 73.

Berry, B. S. (1990), in: *Dynamic Elastic Modulus Measurements in Materials,* ASTM STP 1045: Wolfenden, A. (Ed.). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mater. p. 3.

Berry, B. S., Pritchet, W. C. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 1111.

Bidaux, J. E. (1988), Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Bidaux, J. E., Schaller, R., Benoit, W. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 601.

Bidaux, J. E., Schaller, R., Benoit, W. (1989), *Acta Metall. 37*, 803.

Birnbaum, H. K. (1977), in: *Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Hasiguti, R. R., Mikoshiba N. (Eds.). Tokyo: University of Tokyo Press, p. 73.

Bohn, H. G., Vollkommer, F., Robrock, K. H. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Oxford: IAP-Pergamon, p. 587.

Bonetti, E., Campari, E. G., Luprano, V., Mantovani, S., Casagrande, S., Cammarota, P. (1993), *Mater. Sci. Forum 119–121*, 689.

Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. Princeton, NJ: Van Nostrand.

Brandt, E. H. (1987), *J. de Phys. 48*, C8, 31.

Briggs, G. A. D. (1985), *An Introduction to Scanning Acoustic Microscopy*. Oxford: Oxford University Press.

Burenkov, Y. A., Ivanov, V. I., Kardashev, B. K., Lebedev, A. B., Nikanorov, S. P., Peschanskaya, N. I., Smirnov, B. I., Shpeizman, V. V., Yakushev, P. N. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Oxford: IAP-Pergamon, p. 479.

Cannelli, G., Cantelli, R., Cordero, F. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 7200.

Cannelli, G., Cantelli, R., Cordero, F., Ferretti, M., Verdini, L. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 7925.

Chang, F. G., Cankurtaran, M., Saunders, G. A., Al-Kheffaji, A., Almond, D. P., Ford, P. J. (1991), *Supercond. Sci. Technol. 4*, 13.

Cheng, X. H., Sun, L. H., Wang, Y. N., Shen, H. M., Yu, Z. (1988), *J. Phys. C, Solid State Phys. 21*, 4603.

Cochardt, A. (1959), in: *Magnetic Properties of Metals and Alloys:* Bozorth, R. M. (Ed.). Cleveland: ASM.

Cost, J. R., Stanley, J. T. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 232.

Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley.

D'Anna, G. (1991), Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

D'Anna, G., Benoit, W. (1990), *Rev. Sci. Instrum. 61*, 3821.

D'Anna, G., Benoit, W., Berger, H. (1991), *Phys. Status Solidi (a) 125*, 589.

De Batist, R. (1972), *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*. Amsterdam: North-Holland.

De Batist, R. (1983), *J. de Phys. 44*, C9, 39.

De Batist, R. (1992), in: *M^3D: Mechanics and Mechanisms of Material Damping, ASTM STP 1169:* Kinra, V. K., Wolfenden, A. (Eds.). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 45.

Debye, P. (1929), *Polar Molecules*. The Chemical Catalog Co. Inc.

Dejonghe, W. (1976), Doctoral Thesis, Catholic University of Leuven.

Dejonghe, W., De Batist, R., Delaey, L. (1976), *Scr. Metall. 10*, 1125.

Delorme, J. F., Robin, M., Schmid, R., Gobin, P. F. (1971), *J. de Phys. 32*, C2, 101.

Elbaum, C. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 855.

Fantozzi, G., Ritchie, I. G. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 3.

Fougères, R., Chicois, J., Hamel, A., Vincent, A. (1987), *J. de Phys. 48*, C8, 155.

Fox, M. A. O., Adams, R. D. (1972), *J. Iron Steel Inst.* 527.

François, M., Junod, A., Yvon, K., Hewat, A. W., Capponi, J. J., Strobel, P., Marezio, M., Fischer, P. (1988), *Solid State Commun. 66*, 1117.

Funk, G. (1985), Dissertation, University of Stuttgart, FRG.

Gazda, M., Kusz, B., Barczynski, R., Gzowski, O., Murawski, L., Davoli, I., Berrettoni, M. (1993), *Mater. Sci. Forum 119–121*, 695.

Gibson, R. F. (1992), *J. Mater. Eng. Perform. 1*, 1.

Golovin, S. A., Golovin, I. S. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Oxford: IAP-Pergamon, p. 345.

Granato, A. V., Lücke, K. (1956), *J. Appl. Phys. 27*, 583, 789.

Gremaud, G., Bujard, M. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 315.

Gremaud, G., Bidaux, J. E., Benoit, W. (1987), *Helv. Phys. Acta 60*, 947.

Greaves, C., Slater, P. R. (1990), *Solid State Commun. 74*, 591.
Gupta, A., Esquinazi, P., Braun, H. F., Neumüller, H. W. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1869.
Gupta, A., Tröbs, R., Esquinazi, P., Braun, H. F. (1990), *Z. Phys. B, Condensed Matter 81*, 309.
Harper, S. (1951), *Phys. Rev. 83*, 709.
Hashin, Z. (1970), *Int. J. Solids Struct. 6*, 539 and 797.
Hausch, G., Török, E. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 1031.
Holzwarth, U. (1989), Dissertation, University of Stuttgart, FRG.
Ilczuk, J., Delaey, L., Van Humbeeck, J. (1987), *J. de Phys. 48*, C8, 553.
Ilczuk, J., Morawiec, H. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*: Kê, T. S. (Ed.). Oxford: IAP-Pergamon, p. 357.
Kato, M., Pak, H. (1984), *Phys. Status Solidi (b)*, *123*, 415.
Kato, M., Pak, H. (1985), *Phys. Status Solidi (b)*, *130*, 421.
Kê, T. S. (1947a), *Phys. Rev. 71*, 533.
Kê, T. S. (1947b), *Phys. Rev 72*, 41.
Kes, P. H., Aarts, J., van den Berg, J., van de Beek, C. J., Mydosh, J. A. (1989), *Supercond. Sci. Technol. 1*, 242.
Kinra, V. K., Wren, G. G., Rawal, S. P., Misra, M. S. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 641.
Koehler, J. S. (1952), in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*: Shockley, W. (Ed.). New York: Wiley, Chap. 7.
Kohlrausch, R. (1874), *Pogg. Ann. 3*, 12.
Kolsky, H. (1956), *Phil. Mag. 1*, 1.
Koshimizu, S. (1981), Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
Köster, W., Bangert, L., Hahn, R. (1954), *Arch. Eisenhüttenwes. 25*, 569.
Labusch, R. (1969a), *Cryst. Lattice Defects 1*, 1.
Labusch, R. (1969b), *Phys. Status Solidi 32*, 439.
Landau, L. D., Khalatnikov, I. M. (1954), *Dokl. Akad. Nauk SSSR 96*, 469.
Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1958), *Statistical Physics*. Reading, MA: Addison-Wesley.
Lemmens, P., Fröning, P., Ewert, S., Pankert, J., Passing, H. Comberg, A. (1990), *Physica B 165–166*, 1275.
Lemmens, P., Fröning, P., Ewert, S., Pankert, J., Marbach, G., Comberg, A. (1991), *Physica C 174*, 289.
Lemons, R. A., Quate, C. F. (1979), in: *Physical Acoustics*, Vol. 14: Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). London: Academic, p. 1.
Levy, M. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 691.
Magalas, L. B., De Batist, R. (1993), in: *Proc. Int. Summer School on Mechanical Spectroscopy*: Magalas, L. B. (Ed.). To be published.
Maxwell, C. (1890), *Scientific Papers*, Vol. ii. Cambridge: Cambridge University Press, p. 26.
Mazzolai, F. M. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 867.
Mi, Y., Schaller, R., Berger, H., Benoit, W., Sathish, S. (1991), *Physica C 172*, 407.
Millet, P., Schaller, R., Benoit, W. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 929.
Millet, P., Schaller, R., Benoit, W. (1983), *J. de Phys. 44*, C9, 511.
Millet, P., Schaller, R., Benoit, W. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 405.
Millis, A. J., Rabe, K. M. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 8908.
Morin, M., Guenin, G. (1983), *J de Phys. 44*, C9, 247.
Morin, M., Guenin, G. Gobin, P. F. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 1013.
Morin, M., Haouriki, M., Guenin, G. (1987), *J. de Phys. 48*, C8, 567.
Morin, M., Vincent, A., Guenin, G. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 625.
Ngai, K. L., Magalas, L. B. (1993), *Mater. Sci. Forum 119–121*, 49.
Ngai, K. L., Rajagopal, A. K., Teitler, S. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 5086.
Ni, R. G., Adams, R. D. (1984), *J. Compos. Mater. 18*, 104.
Nowick, A. S., Berry, B. S. (1972), *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press.
Pankert, J. (1990), *Physica C 168*, 335.
Pankert, J., Comberg, A. Lemmens, P., Fröning, P., Ewert, S. (1991), *Physica C 182*, 291.
Pankert, J., Marbach, G., Comberg, A. Lemmens, P., Fröning, P., Ewert, S. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 3052.
Peierls, R. (1940), *Proc. Phys. Soc. 52*, 34.
Powers, R. W., Doyle, M. V. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 514.
Robinson, W. H. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 421.
Schenstrom, A., Levy, M., Fredericksen, H. P., Gavaler, J. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 703.
Schmidt, J., Schenstrom, A., Levy, M. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 711.
Schwarz, R. B. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 207.
Seeger, A. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 201.
Shen, H. M., Wang, Y. N., Zhang, Z. F., Zhang, S. Y., Sun, L. H. (1987), *J. Phys. C, Solid State Phys. 20*, L889.
Shi, X. D., Yu, R. G., Wang, Z. Z., Ong, N. P., Chaikin, P. M. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 827.
Schultz, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A141*, 149.
Snead, C. L., Welch, D. O. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 589.
Snoek, J. L. (1939), *Physica 6*, 591.
Su, C. M., Bohn, H. G., Robrock, K. H., Schilling, W. (1990), private communication.
Suarez, S. A., Gibson, R. E., Sun, C. T., Chaturvedi, S. K. (1986), *Exp. Mech. 20*, 175.
Suenaga, M., Galligan, J. V. (1972), in: *Physical Acoustics*, Vol. 9: Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). New York: Academic, p. 1.
Sugimoto, K., Nuya, K., Okamoto, T., Kishitake, K. (1977), *Trans. Jpn. Inst. Met. 18*, 277.
Sun, C. T., Wu, J. K., Gibson, R. F. (1985), *J. Reinf. Plast. Compos. 4*, 262.
Sun, L. H., Wang, Y. N. (1991), *Phys. Lett. A 154*, 59.

Sun, L. H., Wang, Y. N., Shen, H. M., Cheng, X, H. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 5114.
Sun, L. H., Wang, Y. N., Gu, M. (1990), *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Oxford: IAP-Pergamon, p. 61.
Testardi, L. R. (1973), in: *Physical Acoustics*, Vol. 10: Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). New York: Academic, p. 193.
Tirbonod, B., Koshimizu, S. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 1043.
Van Humbeeck, J. (1983), Doctoral Thesis, Catholic University of Leuven.
Van Humbeeck, J. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Peking: Int. Academic Publ., p. 337.
Van Humbeeck, J., Delaey, L. (1982), *J. de Phys. 43*, C4, 691.
Van Humbeeck, J., Hulsbosch, A., Delaey, L., De Batist, R. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 633.
Voigt, W. (1892), *Ann. der Phys. 47*, 671.
Wang, Y. N., Chen, W. H., Shen, H. M. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Peking: Int. Academic Publ., p. 305.
Wang, Y. T., Britton, W. G. B., Stephens, R. W. B. (1981), *J. de Phys. 42*, C5, 387.
Wang, Y. N., Shen, H. M., Zhu, J. S., Xu, Z., Gu, M., Niu, Z. M., Zhang, Z. F. (1987), *J. Phys. C, Solid State Phys. 20*, L665.
Weaver, J. M. R., Briggs, G. A. D. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 743.
Weller, M., Zhang, J. X., Li, G. Y., Kê, T. S., Diehl, J. (1981), *Acta Met. 29*, 1055.
Werner, M. (1987), *Phys. Status Solidi (a) 104*, 63.
Wiegert, R., Yoshida, H., Sun, K. J., Levy, M., Salvo, H., McAvoy, B. R. (1985), *J. de Phys. 46*, C10, 737.
Williams, G., Watts, D. C. (1970), *Trans. Faraday Soc. 66*, 80.
Wong-Ng, W., Gayle, F. W., Kaiser, D. L., Watkins, S. F., Fronczek, F. R. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 4220.
Wren, G. G. (1990), Ph.D. Thesis, Texas A&M University.
Wren, G. G., Kinra, V. K. (1990), Report. College Station, TX: Texas A&M University.
Wren, G. G., Kinra, V. K. (1992), *Exp. Mech. 32*, 172.
Xie, X. M., Chen, T. G., Wu, Z. L. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 4549.
Zener, C. (1941), *Phys. Rev. 60*, 906.
Zener, C. (1948), *Elasticity and Anelasticity of Metals*. Chicago: University of Chicago Press.
Zhang, J. X., Zeng, W. G. (1990), in: *Proc. 9th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids:* Kê, T. S. (Ed.). Peking: Int. Academic Publ., p. 313.
Zhu, J. S., Wang, Y. N., Shen, H. M. (1983), *J. de Phys. 44*, C9, 235.

一般阅读资料

Bert, C. W. (1973), *J. Sound Vib. 29*, 129–153.
Ferry, J. D. (1983), *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley.
Haward, R. N (1973), *The Physics of Glassy Polymers*. London: Applied Science Publ.
Lazan, B. J. (1968), *Damping of Materials and Members in Structural Mechanics*. Oxford: Pergamon.
Mason, W. P. (1958), *Physical Acoustics and the Properties of Solids*. Princeton, NJ: Van Nostrand Reinhold.
Ngai, K. L., Wright, G. B. (Eds.) (1984), *Relaxations in Complex Systems*. Washington, D.C.: Naval Research Laboratory.
Perez, J. (1992), *Physique et mèchanique des polymères amorphes*. Paris: Technique et Documentation–Lavoisier.
Read, B. E., Dean, G. D. (1978), *The Determination of Dynamic Properties of Polymers and Composites*. Bristol, UK: Adam Hilger.
Truell, R., Elbaum, C., Chick, B. B. (1969), *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*. New York: Academic.
Venkataraman, G. (1982), "Fluctuations and Mechanical Relaxation", in: *Mechanical and Thermal Behavior of Metallic Materials:* Cagliotti, G., Ferro Milone, A. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*. New York: Wiley.

13 扫描俄歇显微术

Mark A. Baker and James E. Castle
Department of Materials Science and Engineering,
University of Surrey, Guildford, U. K.
(谢天生 译)

目录

13.1 引言……196
13.2 俄歇电子能谱学……196
13.2.1 化学态信息……198
13.2.2 俄歇谱背底……200
13.2.3 横向分辨率……201
13.2.4 深度分辨与深度剖面图……201
13.3 扫描俄歇显微术……201
13.3.1 电子源……202
13.3.2 电子分析器……202
13.3.3 图像获得……203
13.3.4 形貌修正……203
13.3.5 俄歇电子与X射线联合分析……204
13.3.6 数据处理……205
13.4 扫描俄歇显微术的应用……205
13.4.1 腐蚀科学……206
13.4.2 脆性……206
13.4.3 喷雾成型铝合金原位断口……208
13.4.4 真空钎焊焊接……208
13.4.5 涂层技术……209
13.5 扫描俄歇显微术的未来发展……209
13.6 致谢……210
13.7 参考文献……211

符号与缩语表

d	发射层与表面的距离
E_A, E_B, E_C	电子壳层的结合能,A,B,C=K,$L_{1,2,3,\cdots}$
E_{ABC}	俄歇(Auger)ABC跃迁的动能,A,B,C=K,$L_{1,2,3,\cdots}$

I_d	从深度为 d 处的层上逸出电子的辐射强度
Z	原子序数
θ	检测器轴与样品表面之间的角度
λ	非弹性平均自由程
AES	俄歇电子能谱学
CHA	同心半球分析器
CMA	筒镜分析器
EDX	能量色散 X 射线分析
EPMA	电子探针显微分析
ESCA	化学分析电子能谱学
EXAFS	广延 X 射线吸收精细结构
EXFAS	广延俄歇精细结构
imfp	非弹性平均自由程
NPL	国家物理实验室(英国)
SAM	扫描俄歇显微术
SEI	二次电子像
SEM	扫描电子显微镜
STEM	扫描透射电子显微镜
UHV	超高真空
XPS	X 射线光电子谱学

13.1 引　言

扫描电镜(SEM)中的电子束可激发出俄歇(Auger)电子，形成俄歇电子谱。利用俄歇电子谱中的信息给出元素分布图的技术称为扫描俄歇显微术(SAM)。60年代中期出现的俄歇电子能谱学(AES)为这一重要的表面分析技术奠定了基础。与其它表面分析技术相比，AES的最大优点是用一次电子束就可获得高的空间分辨率，随着SAM的发展，这一优点所起的作用会更加显著。20多年来，空间分辨率在不断改善，早期设备只有20—50μm，一台现代俄歇显微镜的束斑尺寸可小于30nm，从它得到的俄歇谱给出的元素分布图的分辨率也是纳米量级。扫描俄歇显微术拓宽了AES的应用范围，使之更富有重要性与特殊性，已经在许多涉及表面、界面处是否发生相互作用的研究领域得到了应用。SAM适宜研究局部成分的变化，这种成分变化往往导致材料性能变异。这种技术一般用来分析表面，如果成分变化是发生在界面或体材料内部，就需要用断口技术、剥层或截面技术，显露出要研究的部位。俄歇元素分布图与剥层深度轮廓相结合，可给出表面区三维成分分布图像。SAM技术在冶金学、微电子学及腐蚀学等领域均能得到广泛的应用。

13.2 俄歇电子能谱学

SAM的主体是俄歇电子，它是以其发现者Pierre俄歇命名的。20年代中期，P. 俄歇在做云室实验时观察到俄歇效应，并对其作了解释(俄歇，1975)。俄歇电子起源于原子中内壳层电子被激发后引起的电子轨道间的跃迁，图13-1示意地描述了这一过程。具有足够能量的入射电子束撞走一个内层芯电子，使一个靶原子离化。受激原子通过外层电子跃迁到低能态，填充空位而得到弛豫。跃迁电子结合能变化时产生的多余能量通过发射X射线或俄歇电子而释放出来。俄歇电子的能量与入射电子能量无关，仅与产生它的原子和电子壳层有关，从而可表征原子及电子壳层。发生如图13-1表示的$KL_1L_{2,3}$跃迁时，俄歇电子的动能表达式为

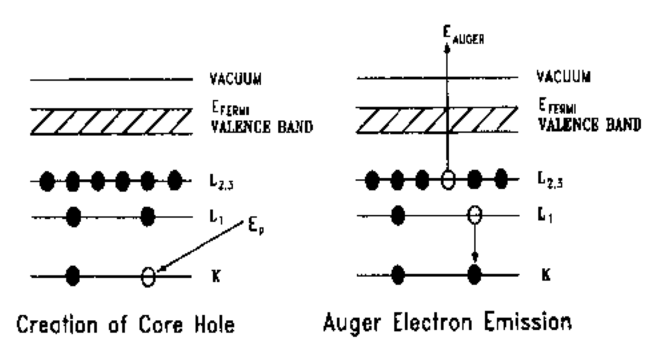


图 13-1　俄歇电子发射过程。高能入射电子束产生一个电子空位，高能态电子填充空位，使原子弛豫，并发射一个$KL_1L_{2,3}$俄歇电子

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \tag{13-1}$$

这里$E_{K,等}$是与该过程有关的电子壳层的结合能。上面给出的基本公式需进行修正，因为E_{L_1}和$E_{L_{2,3}}$不是正常原子状态时的能级。L_1能级因K壳层存在空位而受到微扰，L_1壳层中的空位也会同样影响$L_{2,3}$壳层电子的结合能。一个给出与实验观测数据相当吻合的经验表达式(Chung和Jenkins，1970)为

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - \frac{1}{2}[E_B(Z) - E_B(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_C(Z) + E_C(Z+1)] \tag{13-2}$$

• p. 222 •

式中，$E_A(Z)$等代表原子序数为 Z 的元素的能级，$Z+1$ 代表元素周期表中下一个元素的能级。

作为典型示例，图 13-2 给出了铜元素的跃迁及相应的能谱。任何具有足够能量的辐

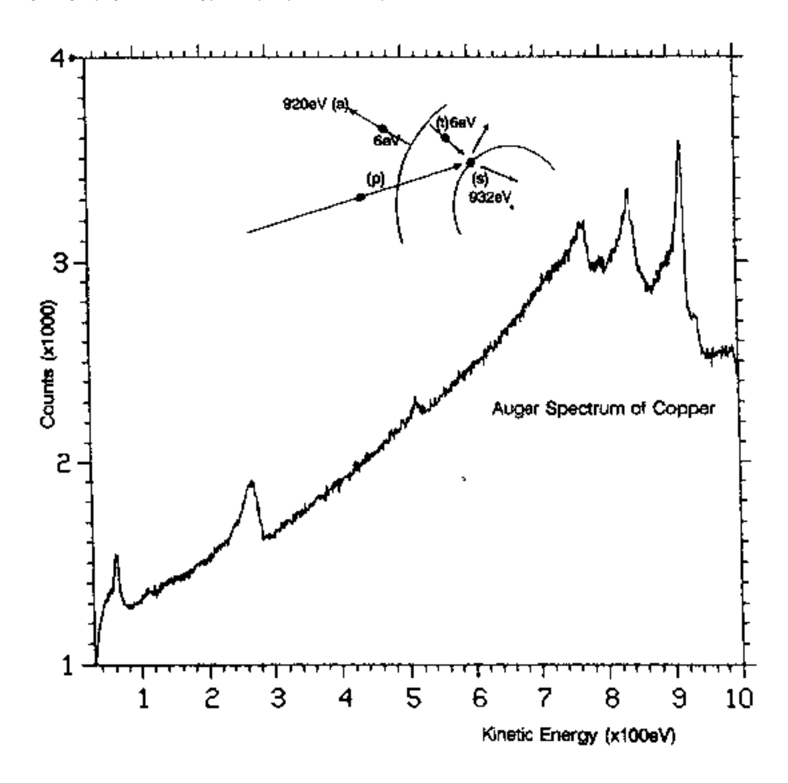


图 13-2 铜原子中的俄歇跃迁及产生的能谱。在电子激发俄歇发射时，能量最终分布涉及 4 个电子：原始入射电子能量(p)及由它激发的二次电子能量(s)(不具特征能量)，跃迁电子(t)填充二次电子留下的空位及俄歇电子(a)以特征能量发射。如果(t)或(a)电子属于能带上的电子，谱线将宽化：以 Cu 为例，3d 是填满的壳层，其谱线就比较明锐。图中的示例对应产生的主峰为 $2p_{3/2}3d3d$ 跃迁，另外两个峰分别对应 $2p_{3/2}3p3d$ 与 $2p_{3/2}3p3p$ 跃迁

射均可在 2p 轨道上产生一个空位，但在 SAM 中是由电子束本身激发的。入射电子可与 2p 轨道电子以多种方式相互作用而交换能量，这种被激发的电子能量并不含有任何与元素识别有关的特征信息。但是，随后发生的固定轨道间的退激发过程——如图所示，3d 电子坠入 2p 能级，同时另一个 3d 电子被发射出来——就在电子束激发的二次电子动能谱上给出特征峰，再次强调。俄歇电子能量与电子束能量无任何关系，尽管它具有足够能量可以激发内层电子而形成空位。

• p. 223 •

由光电子谱技术可确切得知束缚能，并在 XPS 或 ESCA 表面分析中经常使用这种技

术，这样就可以验证公式(13-1)中的能量关系，即

$$Cu_{KLL} = Cu_{2p_{3/2}} - Cu_{3d} - Cu_{3d}$$

式中各项代表动能(等式左边)，或者代表束缚能(等式右边)。给出每项值后，可得(932－2－2)eV，即 Cu_{KLL}＝928eV，而实际观察值为 919eV。用 Cu 和周期表中下一个元素 Zn 之间的平均值，就能得到与观测值非常符合的结果，即应该使用公式(13-2)表示的所谓“等效芯模型”，其计算值为(932－6－6)eV＝920eV。

图 13-2 的俄歇电子谱包括所有可能填充 $2p_{3/2}$能级时产生的峰。最主要的是 $2p_{3/2}3d3d$，$2p_{3/2}3p3d$ 和 $2p_{3/2}3p3p$ 跃迁，图中还有一组是基于填充 $2p_{1/2}$能级时产生的辅助跃迁。Cu 原子的全部 LMM 俄歇跃迁完全与它的 X 射线 L_α 和 L_β 线系相对应。[描述俄歇跃迁一般不用光谱学中的符号(1s，$2p_{1/2}$等)，而是使用 X 射线中的符号(K，L_2，M_3 等)]。不难想到，应该存在与 X 射线 K 线系相对应的填充 1s 能级产生的俄歇谱系。这些 KLL 谱线在轻元素 Be 到 Ar 的俄歇谱中是非常重要的，其中 $KL_{2,3}L_{2,3}$强峰是这个谱系的主峰；实用材料表面的俄歇谱中，常常出现 C 和 O 的这根谱线。3d 过渡金属的特征峰是一组三条 LMM 线，如图 13-2 所示。4d 过渡金属的特征峰是 MNN 线系，其中可分辨出的是 $M_4N_{4,5}N_{4,5}$线及 $M_5N_{4,5}N_{4,5}$双线。

• p. 224 •

K，L，M 和 N 线系在能谱中的位置随原子序数不同而发生移动，原子序数增加时，其动能增加，如图 13-3(a)所示。但是，超过某个原子序数后，与 X 射线跃迁相比，每个线系优先发生俄歇跃迁的几率将迅速降低，如图 13-3(b)所示。实际上，对周期表中每一列元素，都有一组合适的峰，它们在谱仪的能量范围内(一般为 0－2keV)非常明显。

• p. 225 •

俄歇谱可以定量化，但比 XPS 得到的类似谱的定量化更为困难。有两个主要原因使得有关的定量方法难以在俄歇谱中得到应用。首先是很多元素不适宜做成可导电的样品，因此，从未获得某些单一元素的灵敏度定标，例如氟和碳，它们在 XPS 中都能定标；其次是初始空位还可由背散射电子、其它俄歇电子或局部产生的 X 射线产生。后一效应要导致对荧光和背散射同时进行修正，且随样品不同而不同。在定量化计算中，基体修正项要考虑背散射电子诱导的俄歇发射(Ichimura 等，1983)及其它与基体有关的参数(Seach，1990)。通常也选择尽可能接近检测试样组分的标样来确定化学成分。

13.2.1 化学态信息

俄歇电子能量的完整计算需要考虑周围原子电子能级的变化，因为这些原子在其内层轨道存在空位时，也要发生弛豫。这种二次效应产生俄歇谱精细结构和谱线位移，可用来测试化学态(Castle 和 Epler，1974)。遗憾的是许多俄歇峰太宽，难以观察到化学位移。峰的宽度依赖于涉及俄歇电子产生的能级宽度，对于 3d 能级形成导带的过渡元素，其俄歇峰非常之宽。$3d^n$能级的多重劈裂造成很多能量近似相同的跃迁，以致相应的峰无法分开，例如对过渡元素相当重要的 LMM 三峰，就是如此。对于后过渡元素，情况有所不同，谱线变得很窄，因而很容易观测它们的化学态。所以能对 Cu 和 Zn、半导体元素 Ga，Ge 和 As 做出有价值的测试结果。基于同样的原因，Mg，Al 和 Si 的化合物中的化学位移，也能测出可信的结果，Cd 到 Te 也是如此。

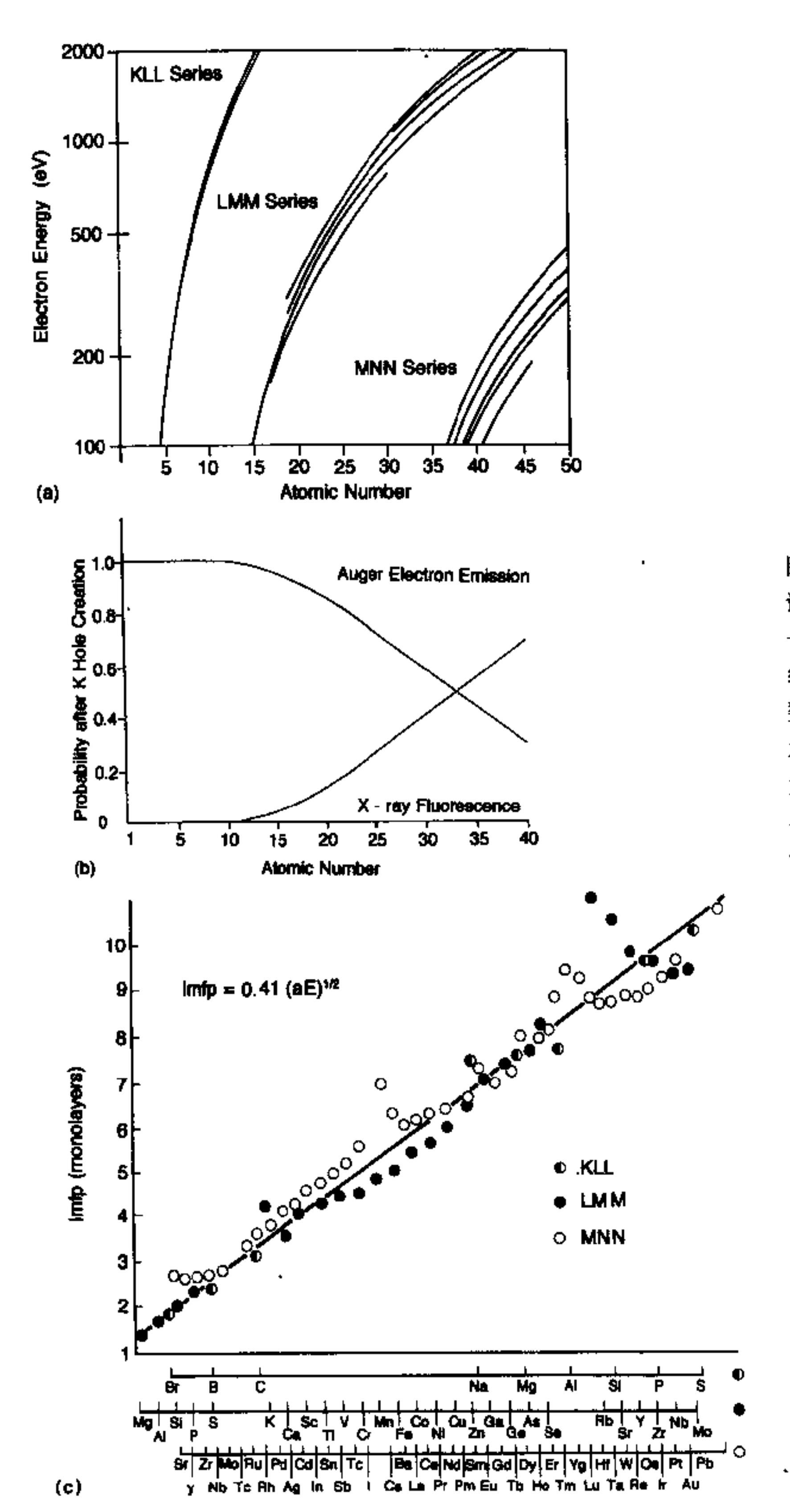


图 13-3 显示俄歇谱某些基本性质的一组图。(a) 俄歇主线系动能与原子序数的关系;(b) 俄歇发射与 X 射线荧光竞争形成的相对几率;(c) 分析深度与俄歇跃迁和元素的关系。该图是从描述元素固体中电子非弹性平均自由程(imfp)与能量关系的经验曲线推导出来的(Seah 和 Dench, 1979)

由于缺乏钢中元素化学态的信息，直接影响了俄歇谱仪设备的发展。在研究钢的断裂问题时，如美国早期核电站中的钢断裂问题，仅有高能量分辨的俄歇谱仪未能发挥作用，因此不再追求仪器的能量分辨，而转向高的灵敏度和快速探测。获得的谱图一般以微分形式显示，如图 13-1 所示。后来的设备是沿着双方都予考虑的方向发展；现代 SAM 可根据操作者需要，既能在高能量分辨或高空间分辨模式下工作(此时灵敏度较低)，也能在高灵敏度模式下工作。信号的数值化意味着以计算机为基础的数据系统可根据需要给出正常谱或微分谱。

13.2.2 俄歇谱背底

当一次电子束打在试样表面时，产生的俄歇电子只是总的电子产额的一部分，从表面发射出的电子大部分是二次电子，或者是背散射电子(Bishop，1983)，这些电子和非弹性散射的俄歇电子一起构成俄歇谱的背底。掌握背底性质是很重要的，因为要利用背底信号从记录的原始总电子强度像中取出形貌图。用电子探测器可监视由电子分析器限定的任何能量的总的电子产额。图 13-4 展示了铝箔的俄歇谱，小的俄歇峰叠加在高强度的背底上。从表面发出的二次电子中，有一类其能量不超过 50eV。这个能量范围的峰对应这类二次电子。还有一类是数量相当多的快二次电子，它们的能量连续分布，可以高到与入射电子能量相同。不同发射过程的总和给出总的电子强度，它是能量的函数，如图 13-4 所示。

• p. 226 •

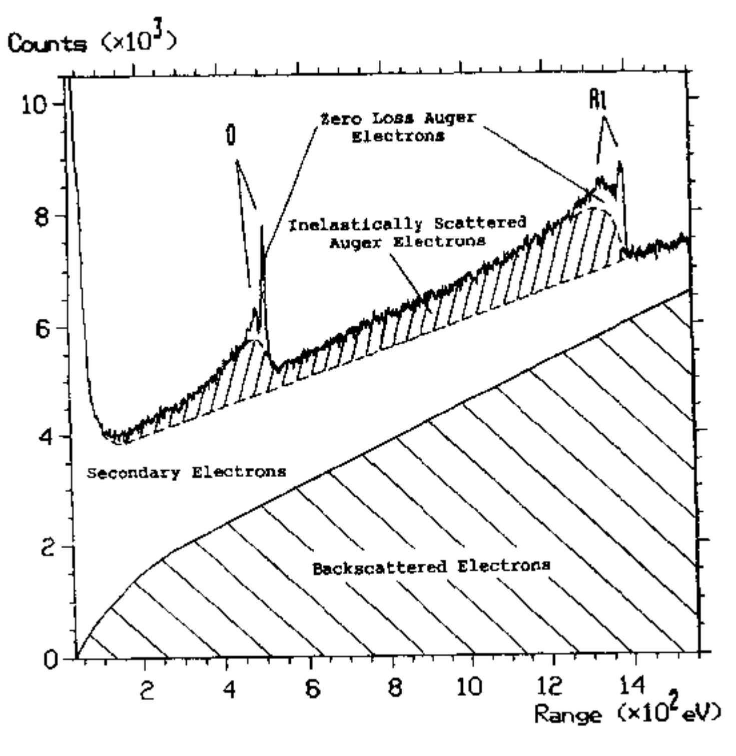


图 13-4 氧化铝俄歇谱。入射束与样品相互作用，产生总的电子信号，它是由各种过程产生的电子组成的

13.2.3 横向分辨率

俄歇电子有一个小的发射深度，它带来的好处就是俄歇谱的横向分辨仅受入射束斑尺寸的限制，可以忽略受激范围内入射束的扩展。围绕入射斑有一圈背散射电子，会诱发俄歇辐射，从而对俄歇电子强度有贡献，但对于尺寸小于 5nm 的探针，这种贡献比入射束产生的俄歇电子强度要弱得多，以至可以忽略(Seah，1990)。

13.2.4 深度分辨与深度剖面图

电子从表面区域逸出的几率与其动能之间呈指数减少的关系：

$$I_d = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin\theta}\right) \tag{13-3}$$

• p. 227 •

其中 I_d 表示来自深度为 d 处的一层区域中的电子强度，I_0 为来自相同层但位于表面处的强度，即 $d=0$ 处的强度。关系式中的特征长度 λ 是固体中电子的非弹性平均自由程，简写为"imfp"。θ 是探测器偏离表面的角度。由于"imfp"取决于电子的能量，因而通过 AES 提供的深度分辨，不取决于仪器参数，而只取决于电子的动能(Seah 和 Dench，1979)。深度分辨随谱中峰位不同而变化，作为一个经验规律，以 Å 为单位时，可由动能平方根的二分之一给出。图 13-3(c)给出的深度可贡献强度的 66%。可分析的深度范围与入射电子的散射剖面有关，一般为 1—5nm，大约是 X 射线分析深度的千分之一。SAM 与 X 射线显微探针有诸多相似之处，但分析深度随能谱中位置而变化则是 SAM 所特有的，在 SAM 定量分析中，应把它作为参量考虑进来。

AES 的一个重要用途是通过离子刻蚀装置与能谱仪相结合获得深度剖面分析。由于每一步骤都在计算机控制下操作，因此能够比较容易地获得元素浓度随刻蚀深度的变化。由于是在点分析模式下进行测试，一般得不到各深度处的元素分布全图。现代仪器能同时做几个点的剖面分析，并且可随时给出与这些点对应的 SEM 表面显微图像。本篇评述只讨论成像，不对剖面图做细致讨论。有关深度剖面定量分析的诸多资料及影响因素的分析，请参看 Hofmann 的几篇论文(Hofmann，1986；Zalar 和 Hofmann，1988)。

13.3 扫描俄歇显微术

SAM 实质上是 AES 与 SEM 的结合，因此在一个专用的俄歇显微镜上使用的测试设备，既要注意二个技术的结合，又要尽量减少牺牲各自的特点。仪器设计者的基本目标是从最小的样品区域获得最强的俄歇信号强度。由于空间分辨率主要取决于电子束流，要想提高空间分辨率，必须降低原始束流，这样就降低了俄歇电子的发射强度。这些矛盾需要由操作条件加以协调，同时也带动生产厂家设计具有高的信号探测能力与高密度电子束的设备。现代俄歇电子显微镜具有高亮度源，可在给定的束斑直径内有较高的电子流量，并且有高性能的传递透镜，多道探测分析器用来增加记数率。

俄歇显微镜的基本构造，包括一个电子源、聚光镜和聚焦透镜、束扫描光栅极靴、光电倍增器及电子分析器。显微镜中还有一些其它常用部件，如用于清洗样品和用于溅射做深

度分析的离子枪，X射线或背散射电子检测器等补充分析设备。这些分立部件安装在超高真空室的接口上，可使真空度保持在 $10^{-8}-10^{-10}$mbar。

13.3.1 电子源

• p. 228 •

SAM使用的电子源几乎与SEM电子源同步发展，目前产生电子发射有两种最普遍的方式，即热电子发射和Schottky发射。热电子发射需要对源加热，使得表面电子获得足够能量用以克服功函数。标准源是一个发夹形的钨灯丝，钨灯丝具有价格便宜，对中容易和无需严格的真空度要求等优点。LaB_6 灯丝有较小的束斑尺寸而常被采用，它与钨灯丝相比，有较小的功函数，因而有较高的亮度，一般为 $1\times10^6A\cdot cm^{-2}\cdot sr^{-1}$，而钨灯丝的亮度为 $4\times10^4A\cdot cm^{-2}\cdot sr^{-1}$。此外，$LaB_6$ 灯丝的使用寿命可长达1000h。为了防止灯丝中毒，真空度要求 10^{-6}mbar或更低。在进行离子剖面分析时，需要采用差压泵，以保持灯丝对真空度的要求。

当施加一个电场到表面时，Schottky效应可有效地降低导带电子逸出时要克服的势垒高度。最好的Schottky发射体为Zr涂层的钨灯丝，它的实验装置与场发射相类似。Schottky Zr-W发射体与场发射源由于有小的可起透镜聚焦作用的弯形发射区域，使其亮度比 LaB_6 灯丝高50倍左右。Schottky涂锆层钨丝工作在1850K左右，在这样高的温度下，可消除场发射灯丝的大部分污染问题。Zr与W相比，有较高的工作温度和较低的活性，可减少残余气体的吸附。稳定的工作状态要求好的真空，电子源也需要用差压泵抽气。在15keV加速电压下，电子束斑尺寸可达到15nm。标准的俄歇显微镜都是在超高真空状态下工作的，最新式的专用俄歇显微镜中均配有上述电子源。俄歇显微镜的空间分辨率由于要排除样品表面的磁场而受到限制。排除的方法是用低导磁率(μ)金属屏蔽物镜，其结果增加了物镜与样品之间的工作距离，减少了实际分辨率。

13.3.2 电子分析器

在俄歇显微镜中，目前普遍采用两种类型的分析器，即同心半球面分析器(CHA)和筒镜分析器(CMA)。CMA是由两个同轴圆筒组成，筒中装有共轴电子枪。内筒中装有让电子进入分析器的入射狭缝，内筒保持地电位，外筒上施加一个可在某一负电压范围内斜坡式变化的电位，使增加动能的电子偏转而通过内筒出口光阑到达电子探测器，产生俄歇图谱。筒镜分析器的优点是接收电子的立体角大，透过率高，但是限制了能量分辨及样品在分析器前方的移动，因而阻碍了分析器的进一步发展。

• p. 229 •

X射线光电子谱(XPS)中一直使用的CHA已有了明显改进，最近几年已成为AES，SAM中广泛使用的CMA的强有力的竞争对手。CHA是由两个同心半球面组成，两球面均施加负电位，但外层的电位要高于内层电位。通常在分析器入口狭缝前方安置一个有加速作用的传输透镜，把来自样品的电子传输给分析器。分析器入口前，有一个带负电位的栅极，电子进入分析器前，被栅极减速而减少动能。分析器半球面与阻滞栅上的电位可在所需要的能量范围内等间隔变化而产生图谱。CHA分析器有很好的分辨本领，加上改进传输透镜的设计，在分析器内部安装电子倍增器，可使其传输能力大大增强，可完全达到

CMA 分析器的水平。

13.3.3 图像获得

采用二次电子成像方法确定待研究样品区域后，就可从该区域中获得几个位置点的俄歇图谱，这些图谱能给出表面存在的元素及其近似分布。窗口置于图谱中所选择的峰位处。（由于图谱是在固定能量范围内数字式跳位得到的，所以它将由大量单个通道所组成。在理想情况下，应使窗口覆盖整个峰区，但典型的俄歇峰的展宽为 5－10eV，恰好类似通道的数目。对一个单探测器的分析器来说，只可能得到与一个通道对应的能量范围，因此要选择一个峰中最强的通道）。对每个峰的图像，均要进行最简单的背底像形貌修正。为了估计峰的背底强度，应使用峰的高动能一侧背底处的通道。高能侧背底强度要比低能侧背底强度更接近真实背底，这是因为后者不包含来自非弹性散射俄歇电子的贡献。现代多重探测器分析器中，每个探测器都能形成一个像，因此可从一个元素的峰及背底中选择多个通道成像，从而增加俄歇像的强度。适当选择在每个象素点停留的时间，可给出高信噪比，以便对图像进行形貌修正。每种元素的峰图像、背底图像及二次电子像合在一起，就构成了俄歇图像组。

13.3.4 形貌修正

用俄歇峰能量和背底能量记录的全电子像中，包含反映表面特性的低能电子发射。上述两个像中的强度变化受控于表面形貌。为了获得反映真实化学变化的俄歇电子像，需要做到下述二点：

(1) 从俄歇峰能量记录的全电子像中消除形貌因素的贡献。与形貌有关的衬度变化是由于样品表面的阴影效应减少了到达分析器的电子数目。因此，用俄歇背底强度对俄歇峰强度进行归一化，可提供一个简单的形貌修正。

(2) 从俄歇峰全电子像中消除背底散射和二次电子的信号，这可通过从峰的像(P)中减去背底像(B)来完成。

• p. 230 •

全像修正的算法就是$(P-B)/B$。还提出过一些其它算法，应用最广泛的是$(P-B)/(P+B)$(Prutton 等，1983)。

虽然这些算法可以修正表面取向相对分析器位置的变化，但仍然会出现一些假象，例如，在元素浓度无变化时，修正后的像强度仍有变化，有两种情况会导致产生假象：

(a) 除原始入射束外，穿过表面区的背散射电子也可产生俄歇电子。在进行测试的区域内，基体成分（或背散射系数）发生变化会造成背散射电子对背底贡献的变化及背散射电子产生的俄歇电子数的变化(Walker 等，1988)。因此，强度$(P-B)/B$要受基体成分变化的影响。但是，如果基体中只有小原子序数的组元成分发生变化，这种效应一般显示不出来。

(b) 俄歇电子逃逸深度与发射电子的偏离角有关。对于厚度小于俄歇电子逃逸深度(3－5nm)的表面层，在其逃逸体积内的原子数随偏离角（离开表面法向方向的角度）的增加而增加。这将导致起伏表面薄层处的强度高于平坦表面的强度。虽然强度增加不大，但对一个化学上是均匀的表面，可以清楚地看出这种增加。

总之，一个俄歇峰像中强度变化的主要原因，本质上与表面形貌有关，它可用 $(P-B)/B$ 算法予以修正。经过修正后的元素像中，如果化学强度变化仍然很大，表明它不是假象引起的，但是，如果只有小的强度变化，就要考虑是由于假象引起观测强度发生了变化。

13.3.5 俄歇电子与X射线联合分析

如果测量每个样品时，仪器都处在最佳条件下，那么一台多功能现代扫描俄歇显微镜会有一条工作曲线供长期使用。Brooker 和 Castle 提出了一些图形，可用来对实验条件进行选择(Brooker 和 Castle,1986)，但一般情况是设备的正确调整很大程度上依赖于经验，因此进行测试时，要有仪器操作者的协助，如果 SAM 配上 X 射线探测器，用来获得通常的元素分布显微探针图，对使用 SAM 开展工作将大有帮助，可以使操作者很快找到研究人员所关心的问题。如果只使用 SAM，双方得到这种沟通是比较困难的。下面介绍的研究工作所使用的仪器(图 13-5)就是这种类型的。设备的型号是 VG MA500，安装在作者所在的实验室里，它是把扫描俄歇与 X 射线显微探针设计在一起的第一台设备。目前，已有几家公司可提供这类仪器。例如：英国的 Fisons Analytical 和 Kratos 公司，法国的 Cameca 公司和美国的 Perkin Elmer 公司。

· p. 231 ·

SAM 的空间分辨率比 X 射线显微探针要高，在某些情况下，还可相当好地分辨化学态，但是经常使用 SAM 多是分析对表面敏感的问题。大部分工业技术上使用的材料表面都会被一层有机物污染，使用 SAM 技术可以非常容易地显示这些现象。俄歇图与 X 射线

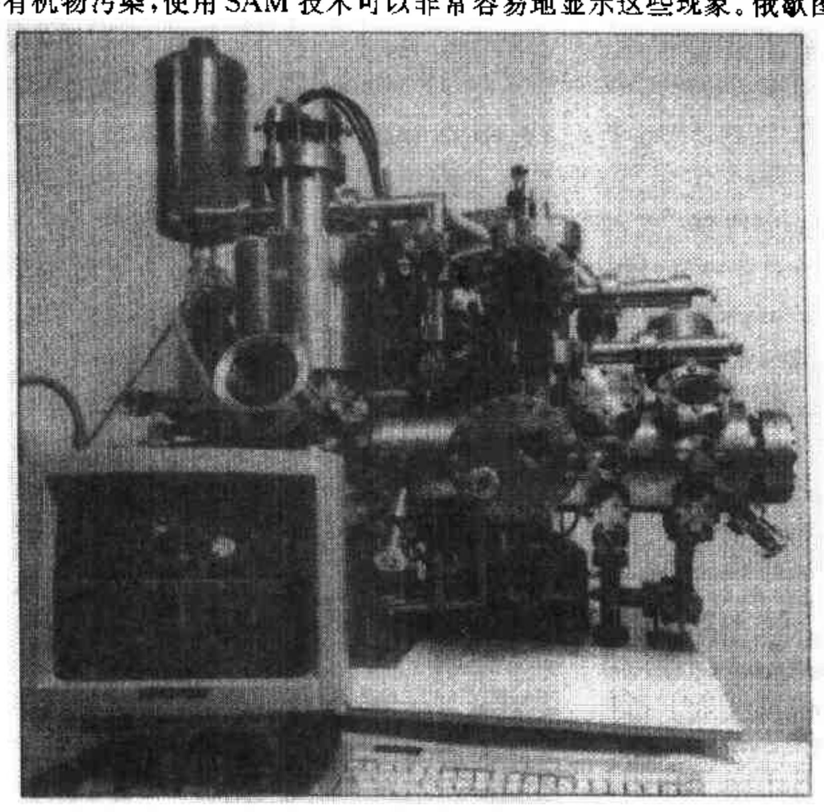


图 13-5 VG MA500 扫描俄歇显微镜

图之间有明显差别，这可从图 13-6（Ke，1988）中的一组像片中清楚地看出来。该图使用了两种模式显示 316 不锈钢抛光面上的硫化物夹杂。上面的两个图是元素硫的 X 射线图（左）与俄歇图。硫的俄歇图看不出什么信息，这是由于抛光过程中产生的表面污染膜把夹杂物遮挡了。下面的两个图也是俄歇图，但它是经过仪器中的离子刻蚀去掉表面层后的图，左侧图对应去掉 1nm，右侧图对应去掉 6nm。最后的一张图就像 X 射线图那样，已相当好地反映了硫的分布。电子显微镜中的真空度一般不是很高，样品表面很容易被污染，SAM 则要求超高真空的干净环境才能正常工作，因此它只能做成一个单独设备，不能做成一个附属设备。



图 13-6　钢中硫化物杂质的 EDX 图（左上）和俄歇图（杂质尺寸约 4μm）

• p. 232 •

13.3.6　数据处理

利用计算技术分析散射图提供的数据，可以明显地提高扫描俄歇显微术研究复杂表面现象的水平。这种方法最初是由在 York 工作的 Prutton 及其合作者（Prutton 和 El Gomati，1988）提出来的，最近已在作者的 Link AN10000 系统上（设在 Surrey）实现了。在构造一个散射图时，二个元素的强度都要绘制在图的每个象素点上。图 13-7 给出了一个典型的示例。组成这个团簇的平均强度比可用来证实一个其成分往往是已知的物相。一个特定物相是以团簇形貌显示在图上，表示强度的象素在图上呈现亮点。这种方法比较灵敏，而且所使用的数据从统计的角度来看都是有效的数据。在散射图中，还能显示出浓度梯度，这是检测横截面的最有用的方法，也有可能测定出化学配比中的梯度。下面将举例介绍这种代表成分分布的散射图在几个方面的应用。有一篇关于散射图应用的高水平的报告，已在 1991 年国际金相学大赛上发表（Yan，1991）。

• p. 233 •

13.4　扫描俄歇显微术的应用

SAM 在材料科学中已得到大量的应用，它起的作用正好处于 XPS 与 EPMA 之间。XPS 也可准确提供对表面敏感的信息，但空间分辨率较差（10－100μm），EPMA 提供的位置分辨率与 SAM 相同，但表面敏感性较差（1μm）。因此，对于分析那些既要求深度分辨又要求空间分辨的问题，最好使用 SAM。由于使用电子束作为入射束，这种技术对表面静电现象很敏感，一般不适宜分析非导体，如高分子材料、陶瓷材料，它适用的范围局限于研究半导体及金属材料中的课题。应用 SAM 分析金属材料，有不少好的有代表性的示例（Cohen，1989），包括对腐蚀、脆性、钎焊及焊接等问题的分析。最近又扩展到研究表面涂

层(Cohen 和 Castle,1988)。碳纤维和纤维复合材料(Cazeneuve 等,1990)。

13.4.1 腐蚀科学

金属浸入电解质中会引起电化学活性，在金属表面上形成阳极点位和阴极点位。表面化学——吸附离子,沉积材料,造成腐蚀——很快发生变化,反映在表面电化学势上出现差别,SAM 可以探测出这种变化。本文

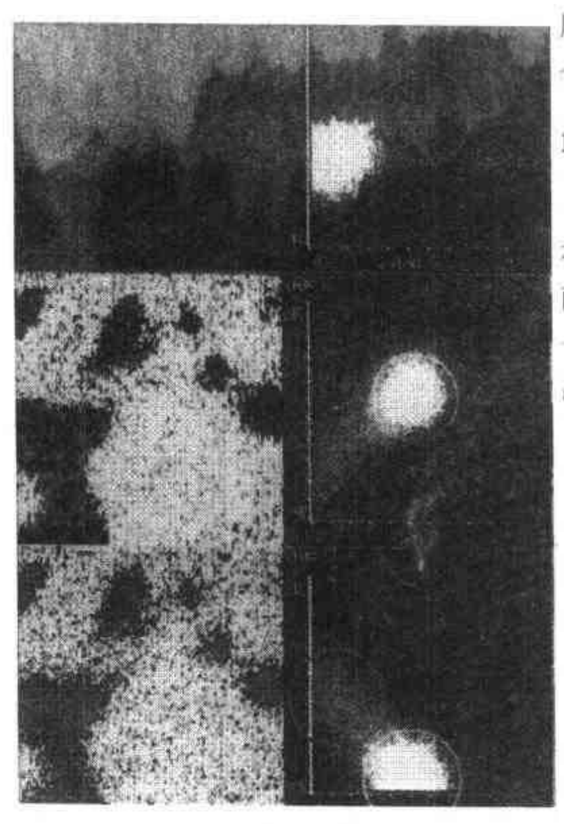


图 13-7 SiC-Al 复合材料截面俄歇图。散射图说明使特定表面物相发亮的原理。在上边的两张图中,只有同时含 Si 和 C 较高时的象素点才被着色。这些点已用圆圈围了起来;这里是SiC 相。在中间的两张图中,含 Al 和 O 较高的象素被挑选出来,对应 Al_2O_3。下面两张图表明 Al 与 Si 不相关,各自含量高的象素被选出来,有二个着色区,分别显示富 Al 和富 Si 区

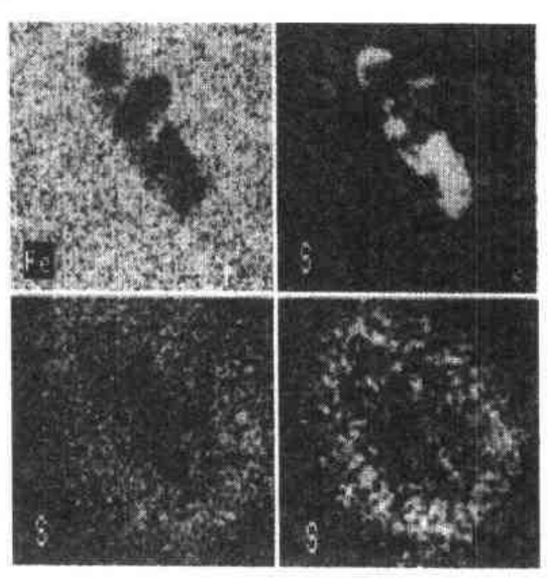


图 13-8 不锈钢中一组 MnS 夹杂物处的腐蚀俄歇图。上边两张图对应浸蚀前夹杂物图像,下边两张是在 3%NaCl,pH=5 的溶液中浸蚀 15min(左)和 35min(右)后的图像

作者曾在不少研究工作中利用过这种效应,同时借助于把显微尺度化学与已知电位的电极化学相比较,有可能估计出初期腐蚀坑处的电位差(Castle 和 Ke,1990)。图 13-8 显示一个硫化物夹杂被水解后产生的硫如何聚集成环状,分布在夹杂物周围,硫相当于阴极,夹杂物相当于阳极。当腐蚀达到可见蚀坑阶段时,SAM 的表面选择性对判断空隙中电解质析出的盐类已无多大意义了。高空间分辨 SAM 能够研究蚀坑刚形成后的短暂时间内的变化情况。在 SEM 与俄歇-EDX 联合成像研究中,可以检查浸泡 10s 后蚀坑形核、氧化物夹杂初期生长及氧化物钝化膜下蚀坑纵向传播的证据等(Baker 和 Castle,1992;Baker,1993)。

13.4.2 脆性

• p. 234 •

非金属与金属元素的自由表面与晶界偏析对了解诸如回火脆、某些类型的应力腐蚀

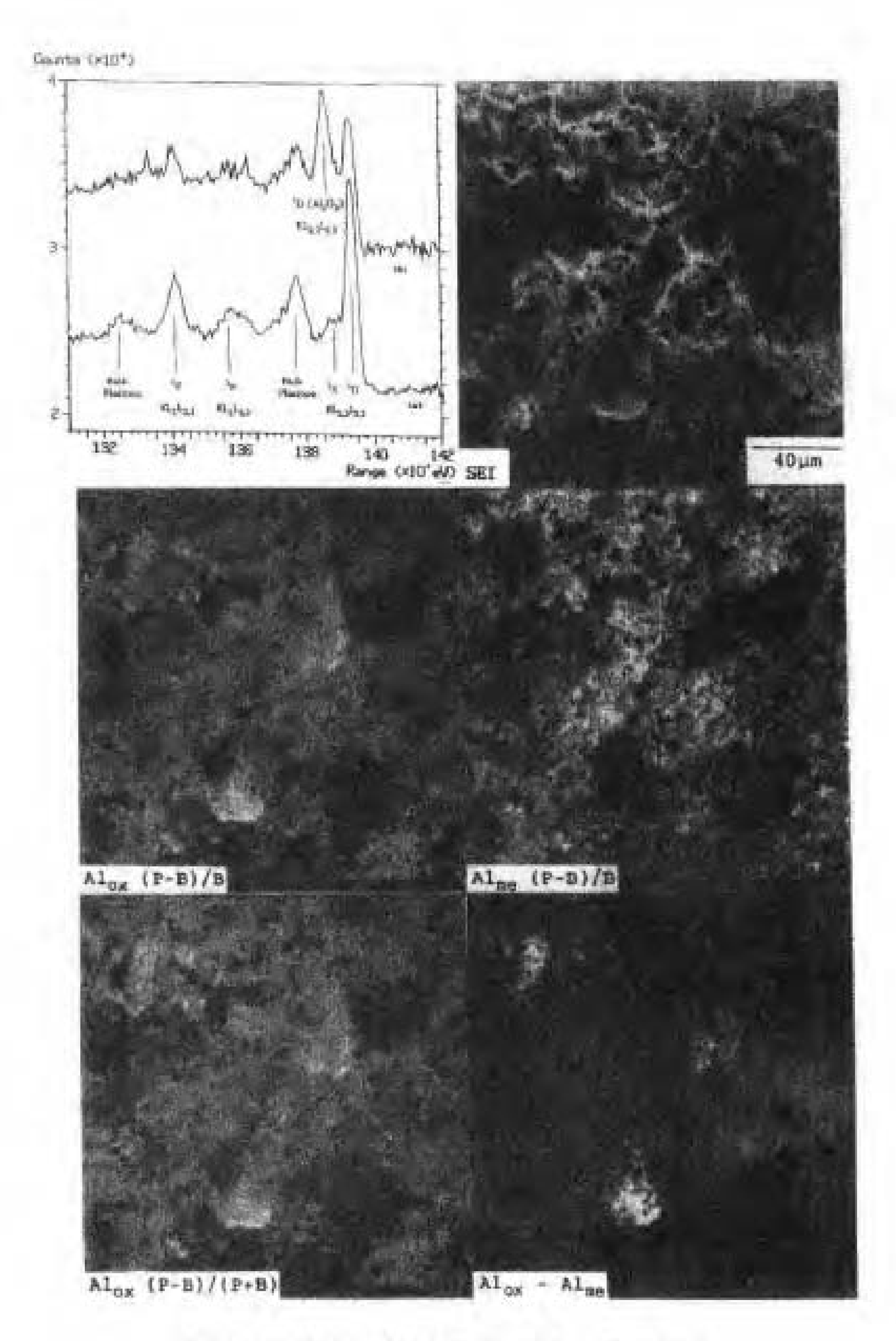


图 13-9　雾化成形铝合金原位断口表面的局部俄歇谱及像。在俄歇 Al_{ox}-Al_{me} 像中，可看到断口表面存在富氧化物区

开裂等金属学现象起着很重要的作用。如前面所介绍的，正是开裂问题促进了 70 年代初期引入 AES。Seah 曾经评述过单层偏析问题，他本人对这一领域也做出了重要贡献(Seah，1975)。最早一批有关偏析问题的显微照片均出自 Seah 及其合作者在 NPL 的工作。如果断口在分析以前已在空气中暴露过，对产生脆性的单层偏析进行研究就不再有效了。因此，在一般的仪器上，都安装有断口台，可将待测样品进行原位打断。

13.4.3 喷雾成型铝合金原位断口

铝及其合金是用 AES 和 SAM 进行检查的理想衬底材料。一个示例是在它们的断口上利用化学状态成像，这类断口是在超高真空断口台上把样品打断的(Baker 和 Tsakiropoulos，1993)。具体材料是宇航工业中应用的雾化成形 $Al_{5.2}Cr_{1.4}Zr$ 合金，图 13-9(a，b)谱对应断口上二个地方的 AlKLL 波段的局部谱。谱(a)取自一般断口表面，是金属 Al 的典型谱，由位于 1393.5eV 处的$KL_{2,3}L_{2,3}$主峰代表。谱(b)取自二次电子像(SEI)的下方偏左边一个凹坑处，在 1386.0eV 处有一附加峰，是由 $KL_{2,3}L_{2,3}$峰位移引起的，是 Al_2O_3 的特征峰(谱图中的符号^1D，^3P 等代表 L-S 耦合，在高能分辨谱中辨认峰时，需要引入这些符号)。图 13.9(c)是利用铝氧化物峰及金属铝峰形成的像。即使应用$(P-B)/B$ 或$(P-B)/(P+B)$算法修正后，高度的结构特征与起伏的断口表面引起的形貌衬度仍然清晰可见。从铝氧化物像中扣除金属铝像，可显示富氧化物区在空间的分布。氧化物的分布像表明，在成形过程中，粉末的氧化物并未粉碎，而是均匀地分布在整个块体材料中，但也会聚集，从面引起材料力学性能的下降。

• p. 235 •

13.4.4 真空钎焊焊接

• p. 236 •

作为了解本领域工作的一个实例，涉及两个方面的问题需要考虑：(a) 熔化的钎焊料在工件表面的铺展；(b) 钎焊料与工件在焊点处的浸蚀或相互扩散。真空钎焊是一种不使

图 13-10 真空熔化的金-镍钎焊合金沿合金钢表面膜下方铺开。中间的是铁的俄歇图，浅蓝色信号确定钎焊料位置。下方是硅的俄歇图，氧化物浮起来后很快被还原为 SiO_2，如图中的白亮处所示

用焊接剂的焊接工艺，它依靠熔态钎焊料向前扩展的前沿去除表面氧化物。利用原位加热进行的一系列研究已经证明了表面氧化物的去除过程及其最终被还原的过程(Cohen 等,1981)。在图 13-10 的示例中(Brooker 等，1984)，可以看到手指样的液态金-镍合金(Orobraze 950)前沿在 Jethete 钢表面氧化物下面的移动情况。俄歇图中(蓝色区)完全不出现铁的信号，显然是被钎焊料掩盖了。从浮在液态金属上面的氧化物给出的信号中可以发现一个重要现象，即硅的信号很强，铬的信号很弱。在真空中加热金属时，空气中形成的氧化物逐渐被能形成稳定氧化物的元素还原。对一个典型的钢种，氧化硅是氧的最终形成物，正是这种氧化物妨碍了焊点处的浸润面导致脱焊。图 13-11(Perry 和 Castle,1990)是用银铜合金钎焊柯伐合金时焊点横截面的显微图，它显示了互扩散区和阻挡层的形成。铜与铁的散射图是用来使横截面上的物相着色的，可以清楚地看到互扩散区，这里的阻挡层已呈不连续分布。

· p. 237 ·

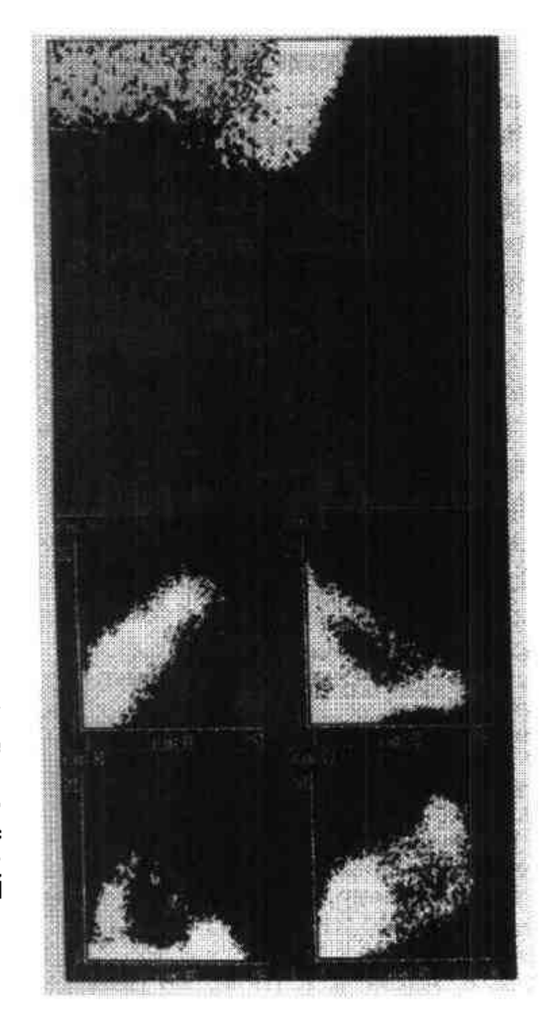


图 13-11　钎焊点横截面金相照片，显示扫描图如何定位互扩散区。每种颜色由散射图中一团象素点组成。经过原点(上左侧)的象素层线表示材料成分未变化，但有不同的污染；经过角顶后象素层线与上述层线不再平行(右上侧)，表示另一成分区域，表征物相之间发生了互扩散

13.4.5　涂层技术

对涂层进行研究时，有些工作是利用“球-造坑”装置，减薄金属表面的无机物、有机物涂层。切割这种涂层会出现碟状压痕，观测压痕散射图，可细致研究界面区的成分分布。图 13-12 给出的几张图是铜丝端部截面测试图，截面是用手术刀斜切直径为 1mm 的铜丝得到的，铜丝表面涂一层聚酯薄膜，是大变压器中使用的导线。薄膜区切割面上铜散射图较强，切割面下方有所减弱。但是在聚酯膜的外表面上，可见到铜及与之相关的氧的亮斑点，表明铜已迁移到保护膜外表面，最终导致部件失效。

13.5　扫描俄歇显微术的未来发展

虽然 SAM 不像其它成像技术或表面谱学技术那样已得到了广泛应用，但是它的前景是不容置疑的。它的空间分辨率在不断提高，现已制造出带磁性平行器的超高真空 STEM，这种平行器可从浸在物镜磁场的样品中取出低能电子(Kruit 和 Venables，1988)。

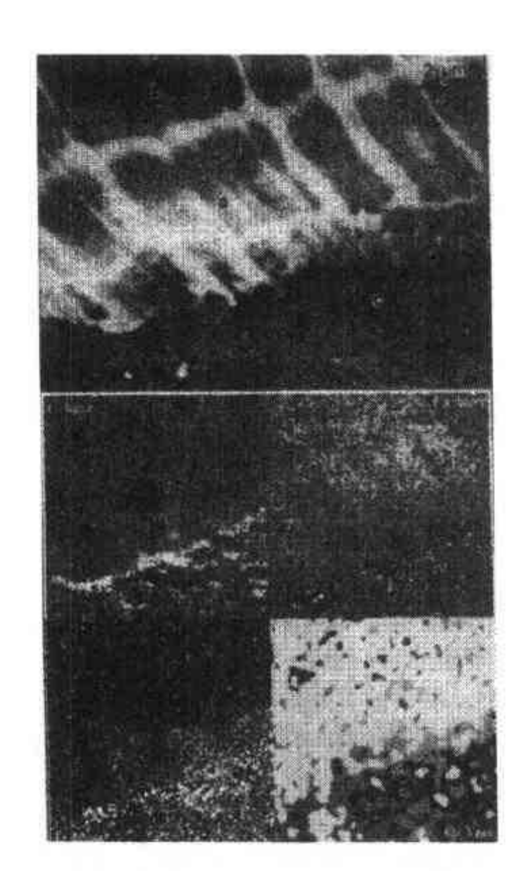


图 13-12 铜表面聚酯涂层的二次电子像及俄歇-EDX 图。在制备截面时，把部分涂层刮掉了。截面俄歇图表明，涂层外表面已出现铜和氧，它会导致电绝缘体失效。因为聚酯位置处铜的强度要下降，所以可用铜的 EDX 图来确定聚酯位置

利用一个同心半球分析器(CHA)的电子分析器，最近已获得了空间分辨率低于 5nm 的俄歇像(Venables 和 Hembree，1991)。在这些实验型的显微镜上，有希望达到 1nm 的空间分辨率。可以设想，下一代俄歇显微镜的空间分辨率可以超过深度分辨。这种高空间分辨率在半导体工业中是非常有用的，因为器件中的刻槽尺寸及层厚尺寸不断在减小。在界面研究中，更需要有纳米尺度的俄歇像，例如：界面处的微弱浓度梯度或者单层隔离，都能沿着截面进行研究。

• p. 238 •

最近已经证实，俄歇谱中存在类似 EXAFS的结构(De Crescenzi 等，1986)。用首字母缩写 EXFAS(广延俄歇精细结构)已得到公认。这一现象的发现是有意义的，这是因为它具有易观察性，可与高空间分辨技术相结合，采用反射模式，可研究固体表面。接收到的信号调制源于俄歇电子能量的变化，后者是由于入射束产生的二次电子连续填充核外空位引起的，这种信号虽然较弱，但是由于探测系统不断更新，用 EXFAS 振荡曲线测定局域结构和有序度已为期不远。

非导电材料的研究工作也在不断取得进展(Hofmann，1992)。电子束辐照非导电体材料，会引起表面辐照区电荷积累，使表面带负电，这种效应常常与时间相关。因此，从绝缘体样品(例如陶瓷)获得俄歇谱及像相当困难，特别是如果这类样品表面较粗糙时，就更加困难。目前已有几种方法比较成功地补偿了这些积累的电荷，从而已能获得这类材料的俄歇谱。从理论上了解电子束诱导电荷积累是一个活跃的研究领域，它可能给实验工作者提供较多的资料，以便得到一个电荷补偿的标准方法。如果这些问题得到解决，会给 SAM 带来一个全新的研究领域。

在本文中，作者有意识地多介绍了自己的工作及一起工作的合作者们、学生们的工作。SAM 是一种比较特殊的表面分析技术，正如本篇评论所介绍的，它对冶金学家、材料科学家都具有潜在的应用价值。作者希望这篇评述能起到有益的引导作用。

13.6 致　谢

作者谨向提供图 13-7 的 Li Sun 及图 13-11 的 Andy Bloor 表示谢意，这些都是尚未发表的图。

13.7 参考文献

Auger, P. (1975), *Surf. Sci. 48*, 1.

Baker, M. A. (1993), *Surf. Interface Anal. 20*, 535.

Baker, M. A., Castle, J. E. (1992), *Corros. Sci. 33 (8)*, 1295.

Baker, M. A., Tsakiropoulus, P. (1993), *Surf. Interface Anal. 20*, 589.

Bishop, H. E. (1983), *Scanning Electron Microscopy, Vol. III*. Chicago: SEM Inc. AMF (O'Hare), p. 1083.

Brooker, A. D., Castle, J. E. (1986), *Surf. Interface Anal. 8*, 13.

Brooker, A. D., Castle, J. E., Cohen, J. M., Waldron, M. B. (1984), *Met. Technol. 2*, 66.

Castle, J. E., Epler, D. (1974), *Proc. R. Soc. London A 339*, 49.

Castle, J. E., Ke, R. (1990), *Corros. Sci. 30 (4/5)*, 409.

Cazeneuve, C., Watts, J. F., Castle, J. E. (1990), *J. Mater Sci. 25*, 1902.

Chung, M. F., Jenkins, L. H. (1970), *Surf. Sci. 21*, 253.

Cohen, J. M. (1989), *Microsc. Anal.*, May.

Cohen, J. M., Castle, J. E. (1988), *Proc. ACS Division Polym. Mater.: Sci. Eng. 58, 3rd Chem. Cong. North America, Toronto, Canada.* Washington, DC: Am. Chem. Soc., p. 37.

Cohen, J. M., Castle, J. E., Waldron, M. B. (1981), *Met. Sci. 15*, 455.

De Crescenzi, M., Chainet, E., Derrien, J. (1986), *Solid State Commun. 57*, 487.

Hofmann, S. (1986), *Surf. Interface Anal. 9*, 3.

Hofmann, S. (1992), *J. Electron Spectrosc. 59*, 15.

Ichimura, S., Schimizu, R., Langeron, J. P. (1983), *Surf. Sci. 124*, 49.

Ke, R. (1988), *Met. Mater. 3 (5)*, 275.

Kruit, P., Venables, J. A. (1988), *Ultramicroscopy 25*, 183.

Perry, E. R., Castle, J. E. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6*, 646.

Prutton, M., El Gomati, M. M. (1988), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 53, 1 (5)*. Bristol, U.K.: Inst. Phys., p. 255.

Prutton, M., Larson, L. A., Poppa, H. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 374.

Seah, M. P. (1975), *Surf. Sci. 52*, 186.

Seah, M. P. (1990), in: *Practical Surface Analysis*, Vol. 1: Briggs, D., Seah, M. P. (Eds.). Chichester, U.K.: Wiley, pp. 201–255.

Seah, M. P., Dench, W. A. (1979), *Surf. Interface Anal. 1*, 2.

Venables, J. A., Hembree, G. G. (1991), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 119*. Bristol, U.K.: Inst. Phys., p. 33.

Walker, C. G. H., Peacock, D. C., Prutton, M., El Gomati, M. M. (1988), *Surf. Interface Anal. 11*, 266.

Yan, H. (1991), *Met. Mater. 7(5)*, 304.

Zalar, A., Hofmann, S. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 83.

一般阅读资料

Briggs, D., Seah, M. P. (Eds.) (1990), *Practical Surface Analysis*. Chichester, UK: Wiley.

14 定量声显微术

Andrew Briggs

Department of Materials, University of Oxford, Oxford, U. K.

(朱祖铭 译)

目录

14.1 引言 ······ 215

14.2 反演 $V(z)$ 测定 $R(\theta)$ ······ 218

14.3 瑞利波测量 ······ 223

14.4 各向异性 ······ 226

14.5 表面层 ······ 230

14.6 分辨时间的量度 ······ 233

14.7 裂纹深度 ······ 238

14.8 结论 ······ 241

14.9 致谢 ······ 242

14.10 参考文献 ······ 243

符号与缩语表

a	衰减
A_0, A_1, A_2, A_m	反射系数
A_s	脉冲的尺寸不对称
A_t	脉冲的时间不对称
$C(t)$	$S(t)$和$S_o(t)$的归一化相关
d	表面层厚度
E	杨氏模量
f	声波频率
Δf	振荡周期
$\mathscr{F}$	傅里叶变换算符
$\mathscr{F}^{-1}$	傅里叶逆变换算符
F_A	脉冲品质因素
$g(t,z)$	散焦和衰减引起的波形畸变
k	波数
k_R	瑞利(Rayleigh)波波数
M	赝反向滤波分母中的实数

$P(\theta)$	透镜的(光)瞳函数
$Q(t)$	V 的傅里叶表达式中的转换函数
$QQ(t)$	$Q(t)$的自相关函数
$R(\theta)$	试样的反射函数
R_σ	泊松比的多项式函数
$s(t)$	双程透镜组响应
s_a, s_b, s_c	脉冲拐点处的量值
$S(t), S_0(t)$	参照信号
$\bar{S}_0(f), \bar{S}(f), \bar{s}(f)$	时域中相应函数的傅里叶变换函数
$\bar{S}_2(f)$	滤波信号
t_1, t_2, t_3	反射时间
t_a, t_b, t_c	脉冲拐点时间
t_m	出现脉冲最大的时间
u, t	V 的傅里叶表达式中的置换变量
u_1	$V(z)$数据中 kz 的范围
V	视频信号
$V(z)$	作为散焦显函数的视频信号
$V(f)$	作为频率显函数的视频信号
v_0	水中声波速度
v_R	瑞利波速
v_s	剪切波速
v_1	细胞或表层中的波速
V_G, V_R	几何波，瑞利波对视频函数的贡献(包括相位)
V_L	铅试样的视频函数
$W_{420}, \delta W_{400}$	X 射线或中子活化测量极图中描述织构的参量
z	试样和焦面间的距离
Δz	$V(z)$的振荡周期
Z_0, Z_s	耦合液和衬底的阻抗
Z_1	细胞或表层的阻抗
α	瑞利振荡的衰减
$\Delta\alpha$	总衰减中的变化
α_0	声波在水中的衰减
α_1	细胞或表层的衰减
α_N	归一化衰减
α_R	瑞利波衰减
β	换能器带宽
γ, δ	品质因素 F_A 的经验参量
ζ	$V(z)$测量中 z 的范围

η	一合金的延伸率
θ	入射角
$\Delta\theta$	$R(t)$变宽
θ_0	$R(t)$函数的有效范围
θ_R	瑞利角
θ_s	剪切临界角
λ_0	水中声波波长
λ_R	瑞利波波长
μ	剪切模量
ξ,ξ_0	$V(z)$傅里叶变换中的独立变量,傅里叶变换中的峰出现在 $\xi=\xi_0$
ρ_0,ρ_1	液体、固体的密度
σ	泊松比
σ_{xx},σ_{yy}	x 方向上、y 方向上的表面应力
$\phi(x)$	相角
$\otimes$	卷积运算
dB	分贝,以 10 乘以功率比的 10 为底的对数表示的声衰减单位
LHS	左手边
MEM	最大熵方法
Mrayl	10^6kg・m^{-2}・s^{-1}(声阻抗单位)
Np	奈培,以振幅比的自然对数表示的声衰减单位
PET	聚乙烯
PTFE	聚四氟乙烯(特氟隆)
RHS	右手边
SAFT	(电子束)合成孔径傅里叶变换

• p. 244 •

14.1 引 言

声显微术能把声波与试样弹性性质的交互作用显示为具有亚微米分辨率的像(Briggs,1992)。图 14-1 显示了这类透镜组具有高分辨率功能的原理。透镜体是一块无缺陷的蓝宝石单晶,其 c-轴经准确对中后平行于光轴,顶表面是平的,上面通常在二金电极间外延生长着一个氧化锌换能器,反面用一球面使凹腔接地。这对真空面言是声不等价的,所以必须用液体把透镜组中的波耦合入试样。已提出许多稀有液体用作这类耦合液,其中少数已被采用,但对室温应用面言,很难找到比水更好的液体;对于高分辨率下工作而言,热水是唯一较好的一种。波从蓝宝石到水的折射率非常高,这样产生的两种结果是:即使是单一的折射面,色散也十分小;同时透镜组的数值孔径却可能是大的。几乎所有声显微术都根据反射原理工作。加一射频脉冲至换能器,使它在透镜组内产生一声脉冲,声波在球面折射,试样又反射它,再通过透镜组返回,在换能器上产生一个反射信号。声显微术的关键所在是取决于理解反射信号所包含试样结构和弹性性能的多少信息。

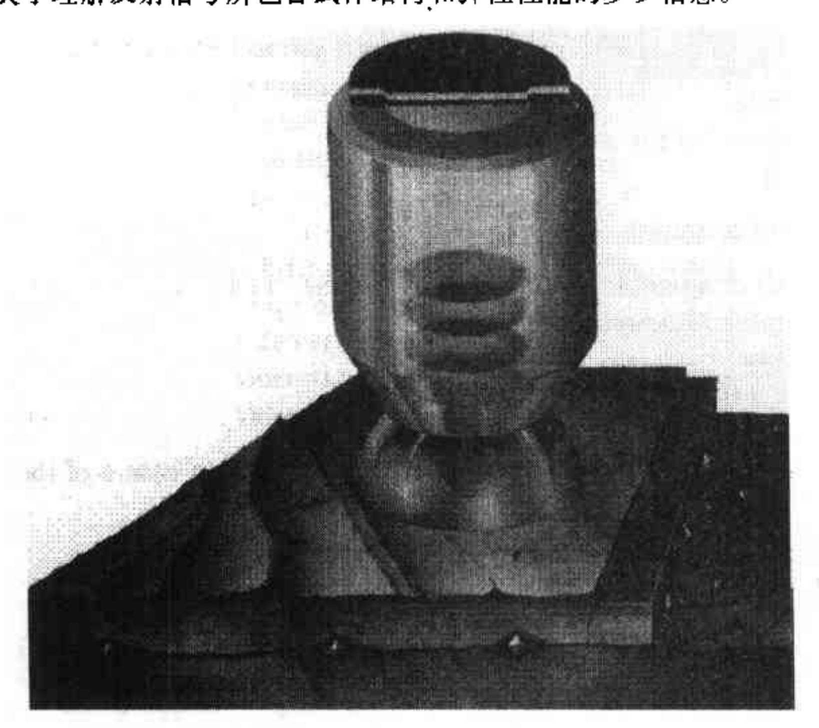


图 14-1 反射式高分辨率声显微术透镜组。中心部分是一蓝宝石单晶,其 c-轴准确地平行于圆柱轴。顶部结构是夹在二金电极间的外延生长氧化锌换能器,蓝宝石内的阴影区是一声脉冲的平面波前;在透镜组凹腔处它们被折射,在耦合液中成为球面。透镜组和试样间的半球特征是一滴耦合液,在 2GHz 条件下应用,则凹腔的半径取 40μm(经 Leica 和 Wetzlar 同意)

• p. 245 •

由于声波聚焦在透镜组的轴上,必须扫描透镜组以使试样成像。为此有时称此技术为

扫描声显微术，部分也是为了与扫描激光声显微术(Kessler，1985；Arnold，1991)和扫描电子声显微术(Cargill，1988)相区分，但都是扫描技术，区分它们时此术语帮助不大。图 14-2 示意了声显微镜的简单电路。一合成器和一放大器产生一个约 100mW 的信号，一快速固态开关产生短脉冲群。脉冲出现时，单相双掷开关使透镜组上的换能器与固态开关相联，然后为了反射回波的到达及时接通接收前置放大器，在图示的简单外差电路中，用标准无线电接收机技术检测信号，用峰值检测电路测量它的包络。在直接成像操作中，这信号能调节图上每点的亮度。定量应用，原理相同，但采用更高级的电路。

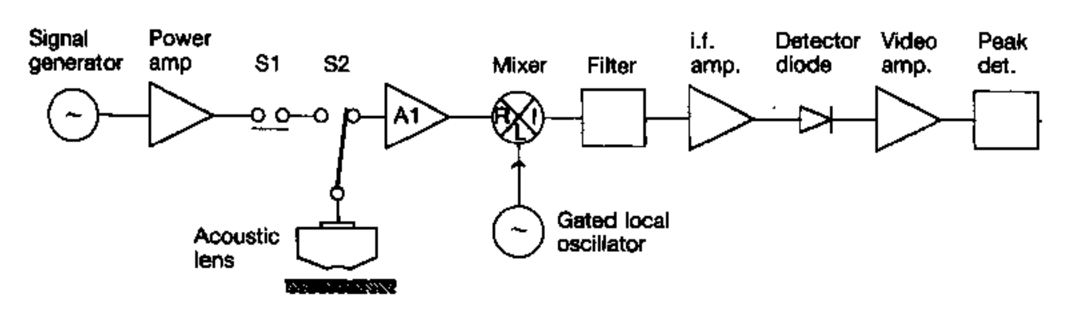


图 14-2　声显微术基本外差电路的简图。S_1 开关决定脉冲长度，S_2 为发射到接收的切换开关，反射信号由 A1 放大，A1 射频信号送到混频器的 R 口，并反馈本地振荡器的选通信号到 L 口；上述二种信号混合在 I 口形成一个中频信号。从峰值检测器上取出扫描或 $V(z)$ 曲线信号

• p. 246 •

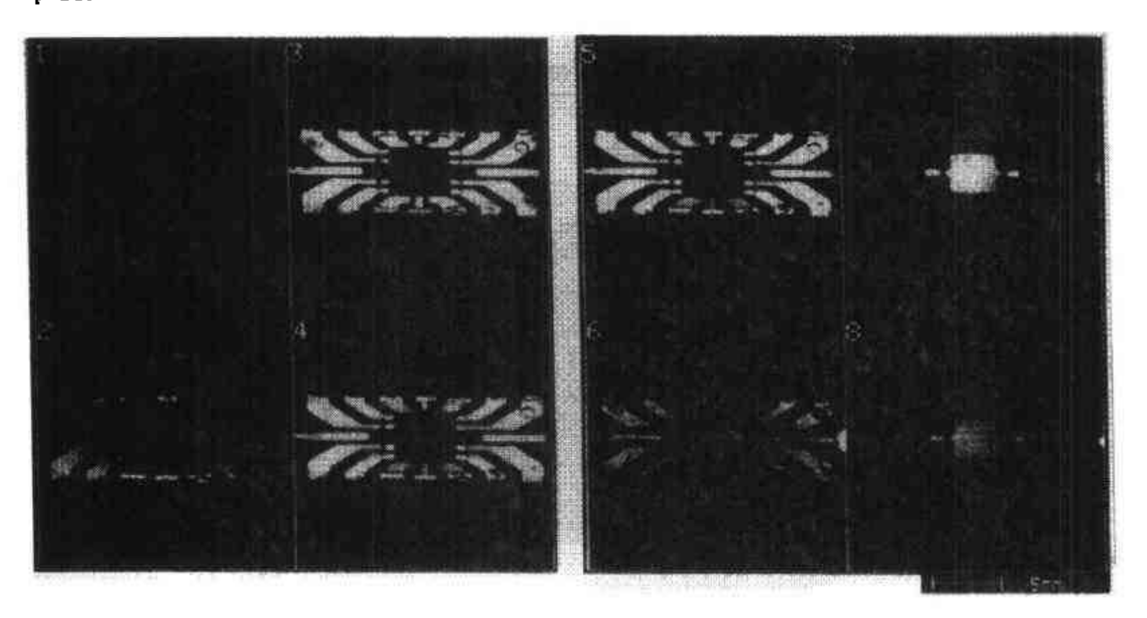


图 14-3　用相当低的频率 25MHz，在增加的一系列深度处的一聚合物封装集成电路的声像。用箭头标明分层区在铅框的尖端：2—5 帧中它们是亮的(电子时间门的窗口高于分层电平)，帧 6 变暗(这时门低于分层电平，使分层在反射信号中形成一阴影)。每帧总宽度为 20mm(Gremaud 等，1991)

声显微术最明显的应用是使物体内部成像——这就是为什么超声波能用于无损检测和医学超声的原因。图 14-3 是这方面应用的一个实例，它是一聚合物封装集成电路的一组图像。这些图是声显微镜的聚焦面在表面下的不同深度取得的，可看到铅框和塑料封装

的边间有分层，诸图中可见到明暗不同的衬度；帧 5 中亮，但帧 6 中暗。这一组图像，用时间门选取受检深度。分辨时间的量度可用于定量声显微术中，本章的最后两节描述它们在测定层厚度和裂纹深度中的应用。但在使用中必须处理的是声显微镜的共焦特性。因为声波向试样传播及被它反射时都被透镜组聚焦，只有当反射面处在聚焦位置才产生最大信号。在扫描光学显微术中也熟知这效应（Wilson 和 Sheppard，1984），但在声显微术中也许是一个重要的附加现象。对许多材料而言，以一合适角度入射在试样上的声波会激发表面波，即瑞利波。这些波以慢于物体中的切变波速平行地传到表面。它们是纵波和切变波的混合波，随着进入物体的深度每种波的幅度以指数衰减。瑞利波再发射声波入液体，他们经透镜组回到换能器，这些波和那些跳离表面而产生镜面反射的波在换能器处出现相干，该现象显示在图 14-4(a)的波射线图中。如果透镜组沿着本身的轴移向试样，相干会引起检测信号的振荡。图 14-4(b)图示了这一观察结果。横轴是试样相对透镜组焦面所移动的量，按照惯例，这一距离记作 z，$-z$ 表示试样移向透镜组。纵坐标是检测到的信号包络。它

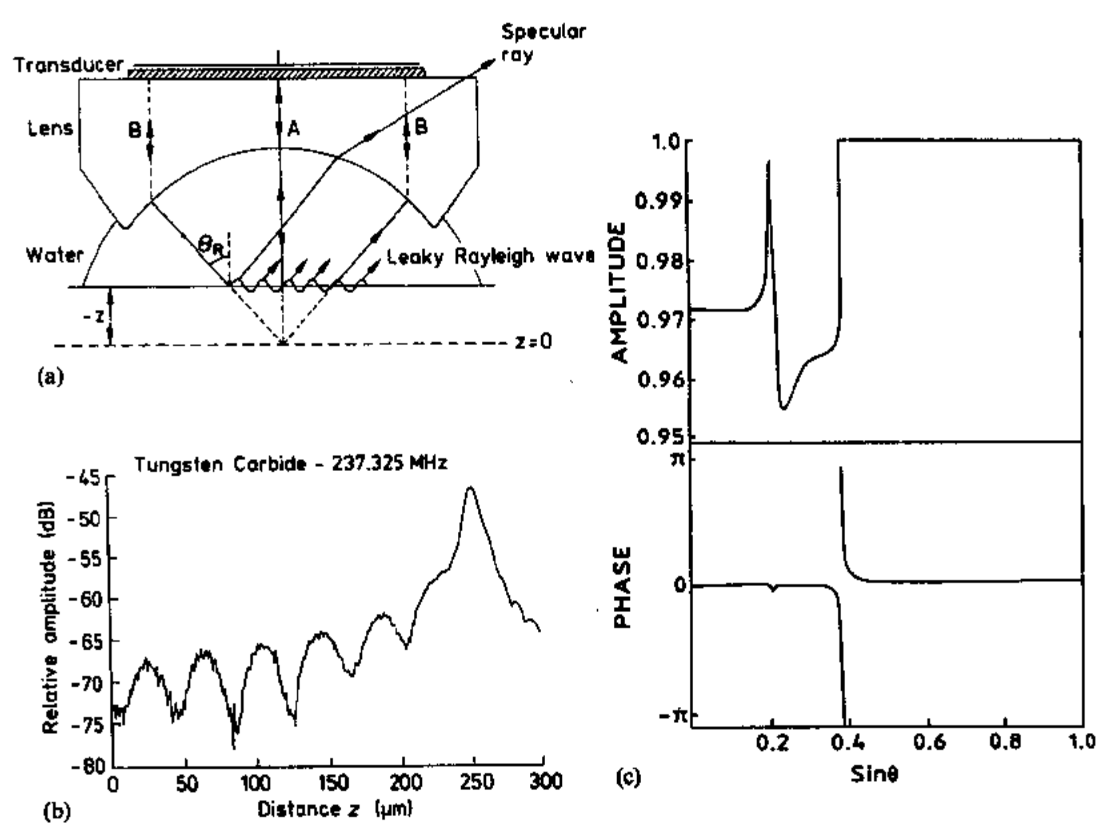


图 14-4 (a)波射线模型显示了声显微镜中散焦处的信号 V 可能来自两分量的相干：一个起因于镜面反射 A，另一个来自波 B，后者在瑞利角上入射，在试样中激发瑞利波，它又辐射回液体中作为与入射波对称的一种波；(b)在 237MHz 时 $V(z)$ 曲线显示了视频信号 V 随碳化钨上散焦 z 的变化。峰值表明试样处在聚焦位置。振荡起因于反射波和镜面反射波间的相干，这些反射波是瑞利波在试样表面的激发波，他们的间距与瑞利波速直接相关；(c)反射函数表明，反射声波的幅度和相位画作从水到碳化钨表面的入射角的正弦函数，$\sin\theta \approx 0.4$ 的相变化与瑞利波在固体表面的激发有关(Gremaud 等，1991)

就是图 14-2 中峰值检测器中的输出。因为它也是可用作于调节图像强度的视频信号，故用 V 表示，且如图 14-4(b)中那样的 z 函数之 V 图称为 $V(z)$曲线。在图 14-4(b)中的 $-z$ 处变得明显的振荡是反射波和镜面反射波间相干的结果，前者是试样表面的瑞利波。图 14-4(c)显示作为入射角函数的声波的振幅和相位，声波由水中固体表面反射产生，这熟知为反射函数 $R(\theta)$。14.2 节中将讨论反射函数和 $V(z)$间的关系。近 2π 的相位变化与固体表面内的瑞利波激发有关：出现激发的角度称作瑞利角，θ_R，它以 14.3 节描述的方式与 $V(z)$曲线的振荡周期直接相关。

• p. 247 •

每一个用显微镜使其敏感的特性成功地成像的人，将迟早能用其空间分辨率测定那些特性。对声显微镜而言，这些特性可以是密度、刚度、各向异性、分层结构和表面裂纹及边界。在高刚性材料中如大多数金属、半导体和陶瓷，在表面受激的瑞利波对衬度起主要作用。当沿着表面裂纹观察到空间瑞利半波长的干涉条纹时，应特别强调上述这一点(Yamanaka 和 Enomoto，1982)。在瑞利波起主要作用的试样中，能够测定表征传播特性的参量：速度和衰减。对层状结构而言，表征层状结构的特定扩散模式应易于测量。在聚合物、生物组织那样的低刚度试样中，不存在特殊表面模式，仍可能测定声波在材料中的传播。在所有这些领域中，已取得很大进展；不必惊奇的是，对特殊任务已开发出专门技术。这些技术既可用于定量地解释图像的衬度，又可作为测量技术。

• p. 248 •

14.2　反演 $V(z)$测定 $R(\theta)$

声显微镜之视频信号 V 随透镜组 z 散焦的变化可通过试样反射函数来计算，$V(z)$振荡的周期和衰减直接与瑞利波的速度和衰减有关。可逆变换后两者，以便由测定的 $V(z)$数据推导出弹性性质。

如果声显微镜的声场由与透镜组轴成 θ 角传播的平面波组成，透镜的(光)瞳函数和试样的反射函数分别是 $P(\theta)$和 $R(\theta)$，液体的波数为 k，则显微镜的响应函数为

$$V(z) = \int_0^{\pi/2} P(\theta)R(\theta)e^{i2kz\cos\theta}\sin\theta\cos\theta\,d\theta \tag{14-1}$$

(Wickramasinghe，1978，1979；Atalar，1978，1979；Quate 等，1979；Sheppard 和 Wilson，1981；Liang 等，1985)。借助变量的合适变换可把 $V(z)$方程表示为傅里叶变换(Hildebrand 等，1983；Ilett 等，1984；Liang 等，1985；Fright 等，1989)。新变量可定义为

$$u \equiv kz$$

和

$$t \equiv \frac{1}{\pi}\cos\theta \tag{14-2}$$

则方程(14-1)可写成

$$V(u) = \int_0^{1/\pi} P(t)R(t)\,e^{i2\pi ut}t\,dt \tag{14-3}$$

用下式置换：

$$Q(t) = P(t)R(t)t \tag{14-4}$$

则 $V(u)$可成为

$$V(u) = \int_0^{1/\pi} Q(t)e^{i2\pi ut}dt \tag{14-5}$$

方程(14-5)是以 $V(u)$和 $Q(t)$为变换对的傅里叶变换(Bracewell,1978)。上述积分的范围是从$-\infty$到$+\infty$,但因为在给定的范围外 $Q(t)$消失,它就不产生差别。

在 $V(u)$和 $\theta(t)$间(14-5)的傅里叶变换可逆变换为

$$R(t) = \frac{1}{P(t)t}\int_{-\infty}^{\infty} V(u)e^{i2\pi ut}du \tag{14-6}$$

通过测量 $V(u)$和取它的傅里叶逆变换,推导出反射函数。由理论公式显然可见有四种实际约束存在。

• p. 249 •

1)只有 $1 \geq t > \cos\theta_0$ 时方程(14-6)才有效,其中,θ_0 是透镜组孔径在焦点处所对的角;在这范围外,分母中的 $P(t)$等于 0。在透镜组孔径角以外,得不到反射函数的信息。

2)完全的傅里叶变换需要测定无限范围内的 $V(u)$。尽管 $V(u)$在可测范围外是小的,舍位也将引入误差。

3)当略去耦合体内的衰减,逆变换程序最简单。但在高频应用中可能存在问题。

4)必须用复变量进行逆傅里叶变换操作,这意味着需要知道 $V(u)$的振幅和相位。

任何基于 $V(z)$反演的方法是要求积 $P(\theta)R(\theta)$,需首先测定具有已知优良反射函数材料的 $V(z)$。铅或 PTFE(聚四氟乙稀也叫特氟隆)是适当的选择。数学上理想的反射器是反射函数为 1,各种入射角都无相位改变,铅是最接近这种理想的材料。它的瑞利波速太慢,以致不能用水中的波激发瑞利波。控制声反射的是两介质的阻抗比,通常,比越大,反射越接近 1。由速度和密度的积可求得声阻抗,单位是 $Mrayl = 10^6 kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$。铅的纵向声阻抗为 26Mrayl(室温时水的声阻抗近似为 1.5Mrayl);反射系数的模量为 0.89,再高到纵向临界角(43°),高于它几乎是 1;在整个感兴趣范围相位几乎是 0。PTFE 具有众多铅的优良性能,且易制备并在 PTFE 上易保持平而清洁的表面。水和 PTFE 界面的第一个临界角大于 60°,故在整个感兴趣的范围它的反射函数的相位是不变的。唯一的缺点是,它的反射函数敏感于弹性常数的变化。通过从选定的任何参考材料测定 $V(z)$来决定 $P(\theta)R(\theta)$,并被由已知弹性常数所计算的 $R(\theta)$除,就能决定瞳函数 $P(\theta)$。当求未知试样的 $P(\theta)R(\theta)$时,这结果被瞳函数除以所得的那种材料的反射函数。

用一精确幅值和相测量系统(Liang 等,1986)能满足测量 $V(u)$为复数值的需要。这是由两个锁相合成器组成,其中一个是产生信号频率的主合成器,另一个是产生局部振荡器频率的副合成器,经分频后,成为脉冲重复频率。信号由试样反射后同局部振荡器来的选通信号混合,而差频信号反馈到锁钉放大器,后者是两个合成器频率间的差。如果小心地选取差频,它不能是脉冲重复频率的整数或半整数倍,那末,锁钉放大器能隔离和测量试样反射来的信号频率分量(在合成器的相噪声之内)的幅度和相位。因为信号频率通过开关以限定脉冲,该脉冲形状的傅里叶变换图的频谱将变宽,但由于是重复脉冲,该图将裂变成一系列等于脉冲重复频率的分离线。其中之一为锁钉放大器所测定。

• p. 250 •

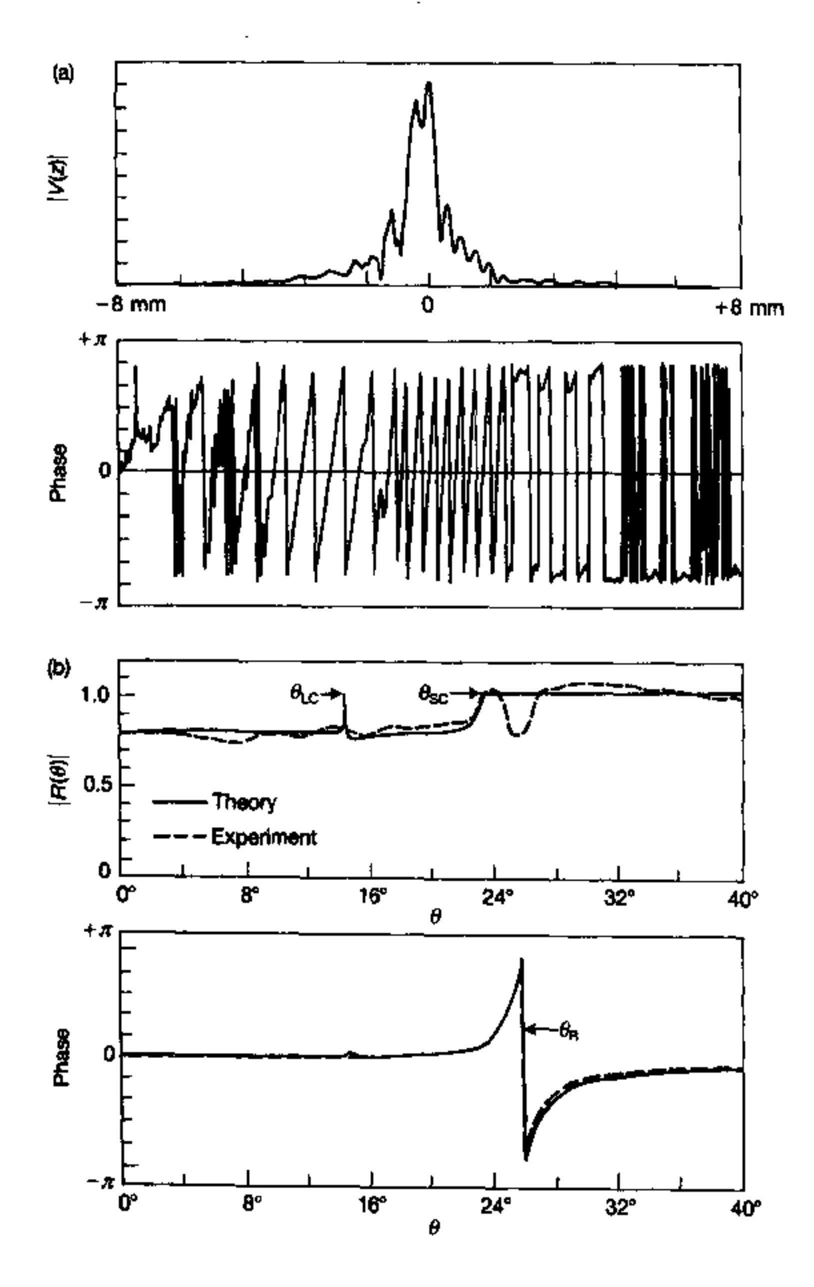


图 14-5　石英玻璃：(a)用频率为 10.17MHz，$\theta_0=45°$的曲面换能器测得的实验曲线 $V(z)$的值和相位；(b)反射函数的值与相位，---它由(a)中的实验数据经方程(21-6)所得，——用下列值计算所得：介质为水，速度 $v_0=1486\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，介质为石英玻璃，纵速 $v_l=5960\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$；切变速 $v_s=3760\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$；密度 $\rho_1=2200\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$(Liang 等，1985)

图 14-5 显示了反射函数的模量和相位，(a)中的反射函数是由 10MHz 的曲面换能器用上法的测量数据推导所得，(b)是由弹性常数计算的理论曲线[参考图 14-4(b)]。理论曲线中用实验精确模拟的特征是瑞利角近 2π 的相位改变。这使瑞利角、瑞利速度能测定。量度瑞利角为 $\theta_R=22.85°$；运用 Snell 定律，取水中的速度 $v_0=1486\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，则瑞利速度 $v_R=3408\text{ms}^{-1}$，这与理论值 $3415\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$符合较好。反射函数再次上升到 1，可导出剪切临界角$\theta_s=23.5°$和剪切速 $v_s=3\ 727\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$。某些情况中，如铝，能从纵向临界角观察到这些

特征，但此处的测量中，不能由实验数据对相位的弯曲和量值上升至 1 进行模拟。

· p. 251 ·

与理论曲线值最明显的偏差出现在瑞利角处，在此处的曲线有一明显的下降，由测得的 $V(z)$ 导出该曲线。反射函数值在瑞利角处出现下降的原因很多。如果材料不致密，瑞利波的衰减可导致这种下降(Briggs 等，1982)；假如表层的剪切速慢于衬底的，也许会出现与一膺 Sezawa 波的激发有关的下降(Tsukahara 等，1984，1989)；如果是各向异性，由于不同方向上的相位相消也可能引起下降(Somekh 等，1984)。上述效应可以联合，这些效应都固有地存在于材料本身的反射函数中。但是由傅里叶逆变换算出的反射函数值下降的理由是 z 扫描的范围受到限制。真反射函数是用变换窗进行卷积，导致相位相消，产生下降，此外，卷积出现在 $R(t)$ 的相位快变区。因 $V(u)$ 被正交函数所乘，变换中用一正弦函数卷积 $R(t)$，它变宽为

$$\Delta\theta = \frac{4\pi}{u_1 \sin\theta} \tag{14-7}$$

式中，u_1 为 kz 的范围。对于图 14-5(b)的瑞利角，变宽为 $\Delta\theta \approx 25°$。卷积处理引起的相位相消产生了所推导值的下降，卷积过程的相位变化很快。θ 值越变宽，出现相位改变的 θ 值越小。陶瓷那样的紧固材料不适合于在瑞利角附近重建 $R(\theta)$。对 $V(t)$ 值进行平滑变迹，可消除与正弦函数有关的振荡，但 θ 值区的分辨率相应降低。频率 f 增加时，与受限的 z 范围相关的问题越严重，因为在水中的衰减以 f^2 增加，透镜组的工作距离也相应减小。

大部分声显微镜，视频信号先用包络检测器检测后再被测量，这样就会丢失相位信息。为了从仅有的 $V(z)$ 量重建 $P(\theta)R(\theta)$，需用相检索法(Fright 等，1989)。这方法是建立在 Gerchberg-Saxton 算法(Gerchberg 和 Saxton，1972；Bates 和 McDonnell，1986)的基础上。方程(14-5)可写为

· p. 252 ·

$$V(u) = \mathscr{F}\{Q(t)\} \tag{14-8}$$

式中，$\mathscr{F}$ 是傅里叶变换算符，$\mathscr{F}^{-1}$ 为逆算符。

算法进行如下，对 m 次迭代循环，用下列傅里叶变换进行最佳 $Q(t)$ 估算

$$V'_m(u) = \mathscr{F}\{Q_{m-1}(t)\} \tag{14-9}$$

则所测的幅度值为 $|V(u)|$，保持的相位由下式得出：

$$V_m(u) = |V(u)| e^{i\,phase(V'_m(u))} \tag{14-10}$$

进行傅里叶逆变换，得出新 $Q(t)$

$$Q'_m(t) = \mathscr{F}^{-1}\{V_m(u)\} \tag{14-11}$$

最后，在许可范围外 $Q_m(t)$ 用下列设置舍位

$$Q_m(t) = \begin{cases} = Q'_m(t), 0 < t \leq \dfrac{1}{\pi} \\ = 0, \quad 其它\ t\ 值 \end{cases} \tag{14-12}$$

实际可用透镜组的瞳函数进一步限制 t 的许可范围。$Q(t)$ 的新值作为方程(14-9)到 14-12)的下一次迭代，这样的迭代继续下去直到获得满意的收敛为止。

整理原始数据以优化测得的 $V(z)$。$Q(t)$ 的自相关函数是

$$QQ(t) \equiv \int_0^t Q(\alpha)Q(\alpha + t)\mathrm{d}\alpha \tag{14-13}$$

式中，积分的上下限代表 t 的范围，范围以外 $Q(t)$ 为 0。因此 $QQ(t)$ 的许可范围是 $-t' \leqslant t \leqslant t'$。因为 $Q(t)$ 和 $V(u)$ 是傅里叶变换对：

$$QQ(t) = \mathscr{F}\{|V(u)|^2\} \tag{14-14}$$

可以下列方式预处理数据，首先作 $|V(u)|^2$ 的傅里叶变换，再应用相应于透镜的瞳函数大小的窗口，然后逆变换，得到经滤波的 $|V(u)|$，以用作 Gerchberg-Saxton 算法的数据。

• p. 253 •

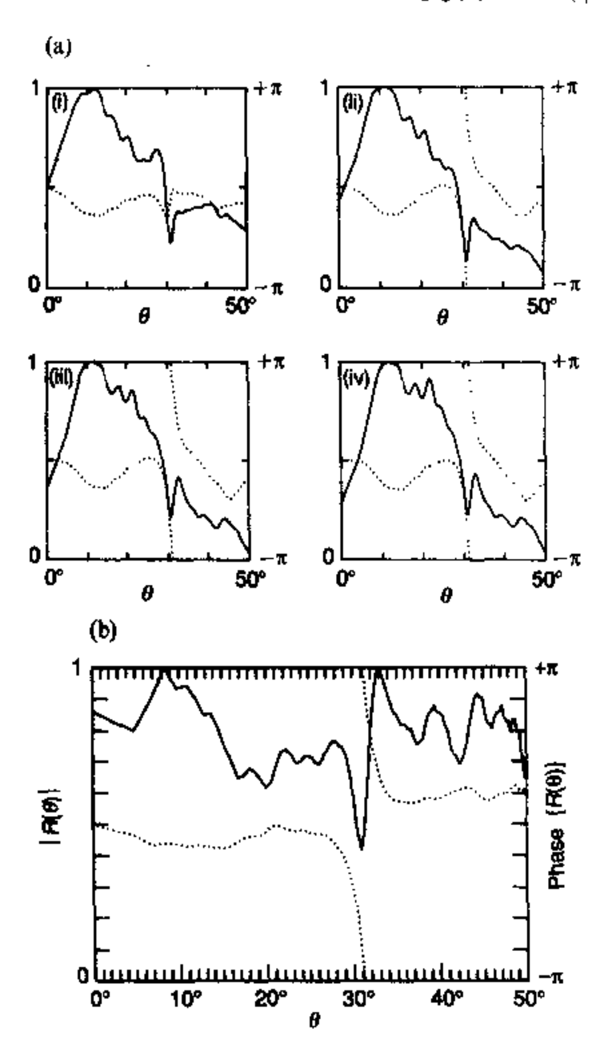


图 14-6 由 320MHz 测得的 $V(z)$ 数据，重建杜拉铝的反射函数；—— 数值（左坐标轴），…… 相位（右坐标轴）：(a) 经相检索法的 1，3，10 和 30 次迭代后，$P(\theta)R(\theta)$ 重建的步骤；(b) 重建的 $R(\theta)$（Fright 等，1989）

图 14-6 显示了重建杜拉铝（硬铝）$P(\theta)R(\theta)$ 的步骤。在 320MHz、距焦点 $\pm 240\mu m$ 的 z 范围测 $V(z)$。图 14-6(a) 显示了经 1，2，10 和 30 次迭代后，重建的 $P(\theta)R(\theta)$ 曲线，为了相似把它画作 θ 的函数。这种材料，用水作耦合液，瑞利角近似 31°，即使经过首次迭代仍然存在初始特征。3 次迭代后，已形成 2π 的相位改变，并在那个角度伴有数值下降。经 10 和 30 次迭代后，曲线的变化变得很小，此后，曲线几乎不变，保持在这个水平。以一维相位重建达到如此稳定的收敛是很奇妙的。

用相同处理方法测定透镜组的瞳函数 $P(\theta)$。PTFE 作参考材料。测量 PTFE 试样的 $V(z)$，然后作上述处理得到 $P(\theta)R(\theta)$。$P(\theta)R(\theta)$ 除以计算的 $R(\theta)$，就可以得到校正了的 PTFE 瞳函数，最后，重建的 $P(\theta)R(\theta)$ 除以校正了的 $P(\theta)$，最终得到杜拉铝的反射函数 $R(\theta)$。图 14-6(b) 显示了这一结果。与瑞利角有关的相位改变 2π 是结果中的主要特性。出现相位改变的角与反射函数吻合较好，对类似材料，这反射函数用幅度和相位数据测得的 $V(z)$ 逆变换求得。在这角度也有数值下降；这再一次起因于 z 的有限大小，而 z 在一快速相位变化区内被卷积。

如果图 14-6 的 $R(\theta)$ 与计算的反射函数相比较（参看图 14-4(c)，显然瑞利角处的相变化是可最精确地重现。因为这特征相应于声显微镜中声波与试样本身最强的相互作用。

14.3 瑞利波测量

中央最大处聚焦后，大多 $V(z)$ 曲线最显著特点是在与瑞利波激发有关的负散焦处的一系列振荡，在重建 $R(\theta)$ 中最正确的数据是与瑞利波速有关。$V(z)$ 振荡周期为

$$\Delta z = \frac{\lambda_0}{2(1-\cos\theta_R)} \tag{14-15}$$

(Parmon 和 Bertoni，1979；Bertoni，1984)，由 Snell 法则求得瑞利角 θ_R

$$\sin\theta_R = \frac{v_0}{v_R} \tag{14-16}$$

式中，v_0 是液体中的波速，v_R 为试样表面的瑞利波速。对 $V(z)$ 的振荡周期这表达式尤为重要。

瑞利波在散焦 z 处的总衰减的变化是

$$\Delta\alpha = 2z(\alpha_0\sec\theta_R - \alpha_R\tan\theta_R) \qquad z < 0 \tag{14-17}$$

式中，α_0 为液体中的衰减，α_R 是瑞利波的衰减。因此瑞利波的振幅似 $\exp[-2z(\alpha_0\sec\theta_R - \alpha_R\tan\theta_R)]$ 那样变化。假如瑞利波对 $V(t)$ 的作用小于几何作用，则 $V(z)$ 的振荡幅度有相同的指数衰减。

• p. 254 •

对 Δz 的表达式，反推方程(14-15)和(14-16)可得到基于 Δz、频率 f 及在耦合液中声速为 v_0 的瑞利波速度：

$$v_R = v_0\left\{1-\left(1-\frac{v_0}{2f\Delta z}\right)^2\right\}^{-1/2} \tag{14-18}$$

因此，通过测量瑞利波振荡周期，可直接推得瑞利波速。同样，反演瑞利振荡的指数衰减表达式可给出归一化的瑞利波衰减量

$$\alpha_N \equiv \frac{\alpha_R\lambda_R}{2\pi} = \frac{(\alpha_0\sec\theta_R - \alpha/2)\lambda_R}{2\pi\tan\theta_R} \tag{14-19}$$

上法中的归一化衰减可用作波传导表达式中与波数相乘的因子的虚数部分。

在如图 14-4(a)所示的 $V(z)$ 曲线的声波分析中，两种声波对信号有作用，即几何声波和瑞利声波(Briggs 等，1988)。它们的作用可表示成 $\mathbf{V}_G(z)$ 和 $\mathbf{V}_R(z)$，这里用黑体字以强调它们是具有相位和幅度的复数。如果被检测的测量信号没有相位，那么它的值根据余弦法则，通过改写 $\mathbf{V}_G(z)$ 和 $\mathbf{V}_R(z)$ 得到：

$$|V(z)|^2 = |\mathbf{V}_G(z)|^2 + |\mathbf{V}_R(z)|^2 + 2|\mathbf{V}_G(z)||\mathbf{V}_R(z)|\cos\phi(z) \tag{14-20}$$

式中，$\phi(z)$ 是 $\mathbf{V}_G(z)$ 和 $\mathbf{V}_R(z)$ 间的相角。抽取有用量，我们发现：

$$|\mathbf{V}_R(z)|\cos\phi(z) = \frac{|V(z)|^2 - |\mathbf{V}_G(z)|^2 - |\mathbf{V}_R(z)|^2}{2|\mathbf{V}_G(z)|} \tag{14-21}$$

如根据傅里叶逆变换的分析方法那样，需要表征透镜组的响应特性。这也是通过使用非表面激励波的试样完成的。铅仍然适用，并且被测曲线表示成 $|V_L|$。$|V_L|$ 十分接近 $|V_G|$。这样，除了函数 $|\mathbf{V}_G(z)|$ 之外，(14-21)左右侧的任何一项都是已知的。但是，在声波近似式中，$|\mathbf{V}_R(z)|$ 必须是仅包含二个未知数 a 和 α 的指数衰减式

$$|\mathbf{V}_R(z)|^2 = a\exp(2\alpha z) \tag{14-22}$$

作为初步近似,要求(14-22)式右侧是一个 z 轴对称的指数衰减正弦曲线,这样能得到一些可接受的值。对最终曲线进行傅里叶变换,并且使用数值方法得到(14-21)等式左侧式子的计算曲线,方程(14-21)左侧式子的傅里叶变换(使用同一窗口)同右侧式子的傅里叶变换非常吻合(Rowe,1988)。这一过程可以以迭代方式重复进行以收敛到更加准确的 a 和 α 值,并最终能由(14-21)式导出 α_N。由给出最佳拟合振荡曲线的周期可导出 Δz,进而通过(14-18)式推导出 v_R。

在全部处理过程中,选择每个区域的数据范围都有相当多的操作技巧,但也有限度。例如,为了去掉周期为水波长一半,$\lambda_0/2$,的快速振荡,要对波的被测数据的平方 $|V_R(z)|^2$ 进行初始滤波,其原因类似于(14-13)和(14-14)式的讨论。z 的数据范围至少由二个因素确定。对于 $V_G(z)$ 和 $V_R(z)$ 间的相位差为 z 的线性函数,即 $\phi(z)=2kz\cos\theta_R-\pi$ 的那些声波近似值因太靠近焦点而无效,而当数据刚好超出负的散焦点,即 $z\lesssim-\Delta z$,甚至当 $z\lesssim-1.5\Delta z$ 时,其效果就好。在 $-z$ 的远场处,横波引起的振荡可能主导瑞利波振荡,为准确测量瑞利波,这部分曲线应该被舍弃。另一方面,如果横波有意义,或者它们是唯一存在的波,那么在分析中就必须考虑横波衰减的不同性质。

• p. 255 •

迄今所作的分析中,分析方法可用于标准球面透镜正如用于显微镜成像那样,尽管透镜组的工作距离范围成 $1/f^2$ 变化,使用低频透镜组,就可获得大量的精确振荡。由于许多材料是各向异性的,因而表面波的速度取决于传播方向。使用标准的球面成像透镜组可以对各向异性表面进行一些有益的测量(Saurel 等,1991)。例如,高浓度离子注入的硅,其刚度减少了大约 30%(Burnett 和 Briggs,1986),并且表征了在各种酸性溶液中制备的磷酸铝($AlPO_4$)晶体的弹性特性(Gomez Morales 等,1991)。但是对各向异性表面所作的最准确的测量,采用的是柱形表面的透镜组(Kushibiki 等,1981),沿一个方向它进行一次测量。柱形透镜组产生一线聚焦束,平行于柱面的轴线,而且表面波沿垂直于线聚焦的方向进行激发(Achenbach 等,1991)。在一个线聚焦束透镜中,几何作用 V_G 比瑞利作用 V_R 大。把 V_R 当作是对 V_G 的一个小干扰,可作如下近似

$$|V|-|V_L|=|V_R|\cos\phi \tag{14-23}$$

这意味着可以采用减法运算而不必采用(14-21)和(14-23)式那种迭代运算。当然这并不意味着分析是容易的,已经做了大量的工作开发高准确度算法(Kushibiki 和 Chubachi,1985)。实质上,用一系列傅里叶变换去优化符合(14-23)式右侧的数据,最终傅里叶变换显示沿倒易轴 $\xi=1/\Delta z$ 的数据 $\mathscr{F}(\xi)$。其峰值对应 Δz,进而直接给出速度。因为数据仅取自 z 的一个有限范围,所以可把它们看成是取自无限范围的数据乘以一宽度为 ξ 的正交函数,这里 ξ 是 $V(z)$ 测量的有效范围。如果 $V(z)$ 振荡具有恒幅,没有指数衰减,那么它们的傅里叶变换将具有 $(\sin\pi x)/(\pi x)$ 的形式,在 $\xi_0=2\pi/\Delta z$ 处是其峰值,在 $\xi_0\pm2\pi/\zeta$ 处为零。但是因为在振荡式中有指数项,因而部分为 0。瑞利振荡中的衰减 α 与 ξ_0 和 $\xi_0\pm2\pi/\zeta$ 处的值有下列关系

$$\alpha=\frac{2\pi}{\zeta}\frac{|\mathscr{F}(\xi_0\pm2\pi/\zeta)|}{[|\mathscr{F}(\xi_0)|^2-|\mathscr{F}(\xi\pm2\pi/\zeta|^2]^{1/2}} \tag{14-24}$$

因此瑞利速度和归一化的衰减系数能够计算得到

$$v_R=v_0\left[1-\left(1-\frac{v_0\xi_0}{4\pi f}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{14-25}$$

$$\alpha_N = \frac{\alpha \cos \theta_R + 2\alpha_0}{2k_R \sin \theta_R} \tag{14-26}$$

· p. 256 ·

为了得到最终精度，特别要注意 z 变换，频率和水温的精度。z 变换依赖于机械装置，因而有必要使用一个好的。使用选通脉冲进行包络检测不能得到足够的频率分辨率，因为选通行为导致频率分散。像 14-2 节中幅值和相位测量系统所采用的那种方式一样(现在不考虑相位信息)，或者使用频谱分析仪和具有零频扫描的跟踪发生器。那样，必须使用一个准单色系统。其中温度测量或许是最复杂的。在一滴水的表面和中心之间可能很容易具有一度或二度的误差(参看一个干湿湿度计)。在 20℃状态下水中速度随温度的变化是 $3.1\text{ms}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。对于 0.09K 的温度不确定度，速度误差为万分之一。若仔细和耐心可获得 0.02%的瑞利速度测量精度，而衰减只有百分之几。

通过测得的瑞利波参数可以对所研究的表面的弹性特性作出某些近似的推导。如果衰减主要起因于对耦合液的泄漏，那么它可能与液体和固体的密度之比 ρ_0/ρ_1 有关，如下式所示(Dransfeld 和 Salzmann，1970)：

$$\alpha_R \lambda_0 \approx \frac{\rho_0 v_0^2}{\rho_1 v_R^2} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \sin^2 \theta_R \tag{14-27}$$

瑞利速度与密度和弹性常数有关，这可通过包括纵波和剪切波体速度的一六次方程表示，因而不可能单独由瑞利速度导出弹性常数，即使试样是各向同性且密度已知。然后六次方程的解可由泊松比 σ 的多项展开式来近似(Scruby 等，1987)，通过密度和剪切模量 μ 给出瑞利速度

$$v_R \approx \frac{1}{R_\sigma} \left(\frac{\mu}{\rho_1} \right)^{1/2}$$

这里

$$R_\sigma \equiv 1.14418 - 0.25771\sigma + 0.126617\sigma^2 \tag{14-28}$$

对于不同的泊松比，表 14-1 给出 R_σ 的值。R_σ 仅随 σ 缓慢变化，因此如果大致知道泊松比的值，就能够估算剪切模量。对于 σ 的误差为 0.01 的情况，表中第三列给出了剪切模量的百分误差。例如，如果希望一陶瓷材料的泊松比为 0.2 ± 0.01(5%的不确定度)，那么由瑞利速度可导出的剪切模量其准确度优于 0.4%(加上任何测量误差及密度误差)。均质材料的杨氏模量与剪切模量和泊松比的关系如下：

表 14-1　对于不同的泊松比 σ 由(14-29)式得到的 R_σ 值，σ 的误差为 0.01，剪切模量 μ 和杨氏模量 E 的百分误差分别列于第三列和第四列中

σ	$1/R_\sigma$	$\Delta\mu/\mu$(%)	$\Delta E/E$(%)
0.0	0.8740	−0.45	0.55
0.1	0.8931	−0.42	0.49
0.2	0.9110	−0.38	0.46
0.3	0.9274	−0.34	0.43
0.4	0.9422	−0.29	0.42
0.5	0.9551	−0.25	0.42

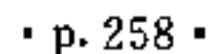
· p. 257 ·

$$E = 2\mu(1 - \sigma) \tag{14-29}$$

对于σ有0.01误差的情况，杨氏模量的误差情况列于表的第四列中。这种情况下将σ估计为$\sigma=0.2\pm0.01$，则E的不确定度将小于0.5%。

14.4 各向异性

因为在各向异性材料中剪切波是不衰减的，因此瑞利波和赝瑞利波（或赝表面波）可存在于某些各向异性的表面中。像瑞利波一样，赝瑞利波既有纵波成分又有横波成分，并且瑞利波和赝瑞利波的横波分量互相垂直且不衰减。与瑞利波不同，即使液体不存在，赝瑞利波也不完全束缚于表面，它比其它极性的体剪切波速度稍快一些，并且能够弱耦合到体剪切波中去，因而在物体中消耗能量。使用具有线聚焦束的柱面透镜组可以观察及测量作为角度函数的瑞利波和赝瑞利波。图14-7是对GaAs(001)表面所测得的$V(z)$曲线，其传播方向是在与[100]成$\phi=26°$的表面内。在这一角度内可激发出强的瑞利波和赝瑞利波。二种振动模式之间拍频是明显的，在$z\approx-110\mu m$附近发生相消现象，超出$-300\mu m$也发生部分相消（二种波并非同一衰减速率）。在足够大的散焦处，纵向主波也发生振荡。用$V(z)$的傅里叶变换可以分析各向作用，见图14-7(b)。最慢的模式（即k最小值处的峰）是纵向主波；在较大k值处的那些峰值是赝瑞利波和瑞利波，尽管二者紧邻，但还是充分地分离开了。



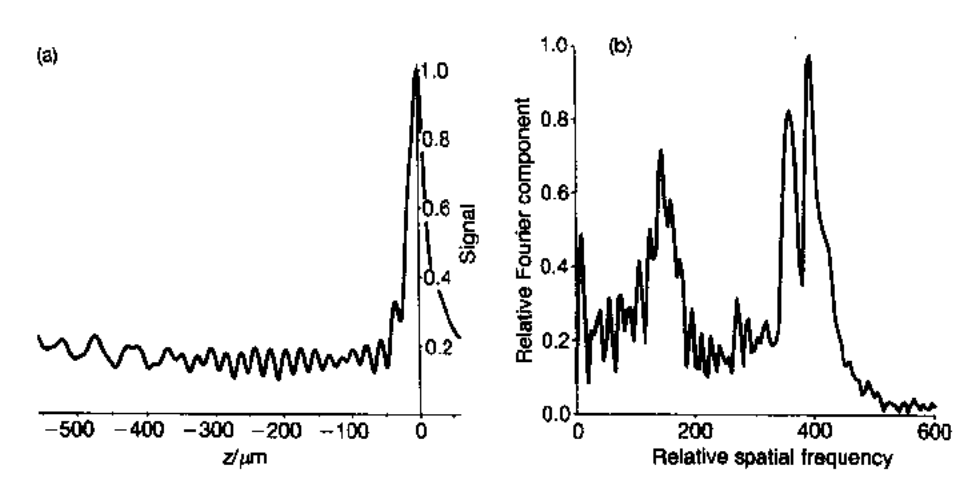


图14-7 GaAs(001)，$\phi=26°$：(a)225MHz处测得的$V(z)$；(b)$V(z)$数据的傅里叶变换（经Sue Spencer许可）

为了使用14-3节中的方法测量每一种波的速度和衰减，每次必须分析一个峰。图14-8给出GaAs(001)表面、ϕ从0°到90°的一组测量结果。$\phi<20°$，只能测到瑞利波。在$20°\leqslant\phi\leqslant35°$的范围内既检测到瑞利波也检测到赝瑞利波。超过35°只检测到赝瑞利波。图14-8中的实线是液体载荷不存在时瑞利波和赝瑞利波的理论曲线，还有它们渐近地接近的准水平极化剪切体波曲线。GaAs(110)没有出现赝瑞利波，但是对瑞利波的耦合是强烈的并且在分析中只出现一种模式。在GaAs(111)表面，在任何角度都有瑞利波和赝瑞利波，但是在〈110〉类型的对称方向上赝瑞利波不与液体耦合。

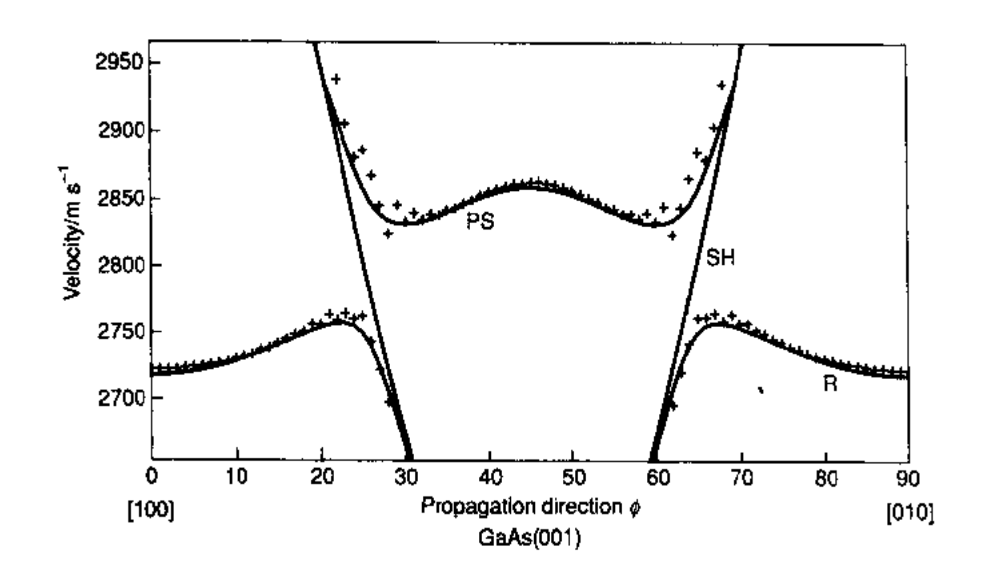


图 14-8　在 GaAs(001)上测得的瑞利波速度由＋号表示；相对于〈100〉方向测量传播方向 ϕ。实线是瑞利和赝瑞利速度的计算曲线（无液体载荷），且它们渐近地靠近赝剪切水平极化的体波曲线（经 Zenon Sklar 许可）

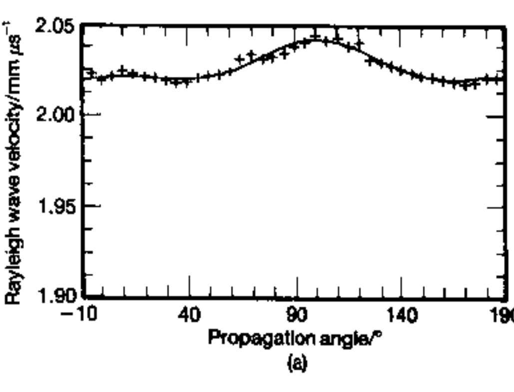
除了半导体晶体之外，借助线聚焦束技术还研究了压电晶片，特别是铌酸锂（$LiNbO_3$）。铌酸锂是一种重要的光电材料。因为通过在表面激发出表面声波可以切换其中的光束，使光线经历布拉格散射。引导光线的一种方法是从近表面的材料中以质子代替锂原子，以保持电荷的中性。置换成质子的材料具有更低的光速（即更高的光折射指数），因而光线能限制在一个通道上，其原因与瑞利波局限于表面相同，或者正像传统的波导管的工作原理一样。但是如果交换质子的材料同表面声波开关一起使用，那么就有必要知道弹性性质是如何被影响的。

· p. 259 ·

对三个主晶面进行了测量，作用相当大（Burnett 等，1986）。Z 切面上的特征最简单明了，这里的质子替换导致所有传播方向上瑞利波速减少约 $200\mathrm{ms}^{-1}$。X 切面上的作用更为复杂，但是速度的最大变化大致相似。在技术上重要的 Y 切面上，质子替换对于与 Z 传播方向小于 45°的瑞利波传播几乎没有影响。超出这些范围，原始材料瑞利波速度下降；在 X 传播方向上，其速度差是 $140\mathrm{m\cdot s}^{-1}$。也测量了衰减量。在 X 传播方向的 45°角之内速度的减少伴随着瑞利衰减量的增加；在 X 传播方向上，衰减量是原 $LiNbO_3$ 中的二倍。掺杂 MgO 增强了 $LiNbO_3$ 控制光的能力面没带来损伤，除了增加折射指数外，它还使其成为光纤的选择对象。也测量了光速及声速影响之间的关系：5%的掺杂使光折射指数增加 0.7%，瑞利波速度增加 0.9%（Jen，1989）。铌酸锂还可用作表面声波滤波器，既用于军工也用于家庭电视机中。对所有晶片一块接一块地进行了测量，它与设备性能有关，这设备原先安装在晶片上，而在 $V(z)$ 测量（Kushibiki 等，1985，1991b）之前又移去。瑞利速度的变化约是 0.6%，由装置显示并由 $V(z)$ 测得的高、低速晶片区域间的相关性是非常好的。对玻璃中的钽酸锂和氧化锌也以此方式进行了测量（Kushibiki 等，1986，1991a）。

并非所有的各向异性材料都是完美的单晶体，作为电子及光电晶片它们也并非都给出如此好的结果。但是角分解瑞利波测量可用来表征高延性金属-金属复合材料的各向异

性。Cu-20%Nb 的双相合金一开始就被用来研究它们的超导特性。结果表明它们也具有优越的机械强度以及很好的高温电导率。Cu-Nb 复合材料通过浇铸制备，最后在铜基中得到 Nb 树枝状排列。通过挤压或轧制使树枝状破裂，并使其成为长丝带或小于 1μm 间隔的薄片。丝和基体的局部晶体学取向决定了位错出现的方向，也因此能控制其力学性能。强化程度主要取决于延伸率 η，它是初始与终了横截面积之比以 e 为底的对数。



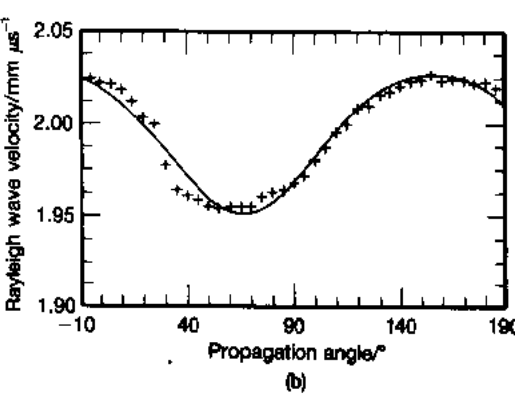


图 14-9 具有延伸比(a)$\eta=3.6$；(b)$\eta=5.4$ 的 Cu-20%Nb 的瑞利速度与角度的关系(Thompson 等，1990)

用线聚焦束仪器对这种材料进行了一系列实验，测量了不同 η 的 Cu-20%Nb 及相关的 Cu-20%Ta 试样，同时也测量了母体金属为 Cu 和 Nb 的均质试样(Thompson 等，1990)。测量极为困难，只有复合合金的延性试样才能给出能满意分析以产生值得相信的瑞利速度的 $V(z)$ 曲线。每 5°间隔进行一次测量，图 14-9 给出了 $\eta=3.6$ 和 5.4 试样的结果。理论表明在具有微弱各向异性的单相多晶金属中，瑞利速度与角度的关系应是 $a+b\cos 2\phi+c\cos 4\phi$ 这样的多项式(Sayers，1985)。图 14-9 给出了这种式子的最好拟合曲线，选择了 ϕ 为零的式子为最好拟合。当然，试样不是单相的，它们可能有更弱的各向异性，虽然如此，还是得到了曲线的一些特征。它们用相同的垂直轴绘制出来，延性差的试样，瑞利速度的各向异性仅是其它试样的四分之一。Cu-20%Nb 合金其 v_R 随 ϕ 变化较 Cu-20%Ta 合金要大得多。通过拟合曲线计算了在 X 射线或中子衍射测量极图中描述结构的参数 δW_{400}和 W_{420}的值，这些值像预料的那样有意义。使用那些技术中的任何一种去测量这样的小试样都将是困难的，面用电子显微术去测量足够多的晶粒以得到合理的平均值将是繁琐费时的。

· p. 260 ·

对于许多应用而言，希望能够既用角度分辨率又用空间分辨率去进行测量。使用单一透镜组功能必须在二者之间进行傅里叶折中处理。如果你获得很好的球面镜组空间分辨率，那么瑞利波就没有角度分辨率；它们在表面的所有方向形成并被检测。另一方面，一个线聚焦束透镜组有非常高的方位角分辨率，但在线的长度方向分辨率则很差。获得高空间分辨率及高角度分辨率是可能的，利用这样的事实：反射共焦显微镜是一种有效的折叠发射共焦显微镜，因面具有二种不同的孔径功能，一种是全孔径，给出空间分辨率，另一种是非轴向对称孔径以给出角度分辨率。在二个薄膜传感器顶部彼此沉积就可以做到这一点，一个用于发射而另一个用于接收，二者共地。但是使用所谓蝴蝶结传感器所作的实验表明很难获得希望的结果，其主要原因是透镜组的体内衍射(Davids 等，1988)。已证明用对发

射和接收具有相同孔径功能的简便定向点聚焦透镜组更成功。具有条带传感器的透镜组已证明其在225MHz处的空间分辨率优于一个波长，同时有好的方位角分辨率(Chubachi，1985；Kushibiki等，1989)，并正在开发其它设计方案(Chubachi等，1992)。毫无疑问，为了拥有空间分辨率的定量声显微术，开发及应用这样的透镜组将会有所增加。

• p. 261 •

使用具有既能产生纵波又能产生剪切波的传感器透镜组，进行了对微观应力更加准确的测量。纵波在透镜组表面折射并在耦合液中以通常方式产生聚焦波。剪切波的传播更慢，它在透镜组表面处的液体中产生波，只有在这里它才激发出垂直于透镜-液体界面的运动。这意味着它不能激发出任何轴向波，同时在偏振与透镜组表面相切处也不能产生波动。因此发射的能量集中在轴两侧的二个波瓣上，具有大致正比于$\cos^2\phi$的方位分布，这里ϕ是平行于剪切波偏振方向所测得的方位角(Chou和Khuri-Yakub，1989)。这种场分布在方位分辨率和空间分辨率之间提供了一个好的折中。由传感器激发的纵波信号能及时与剪切波信号分开(因为纵波在透镜组中传播较快)，并给出一准确的相位基准，因为它在

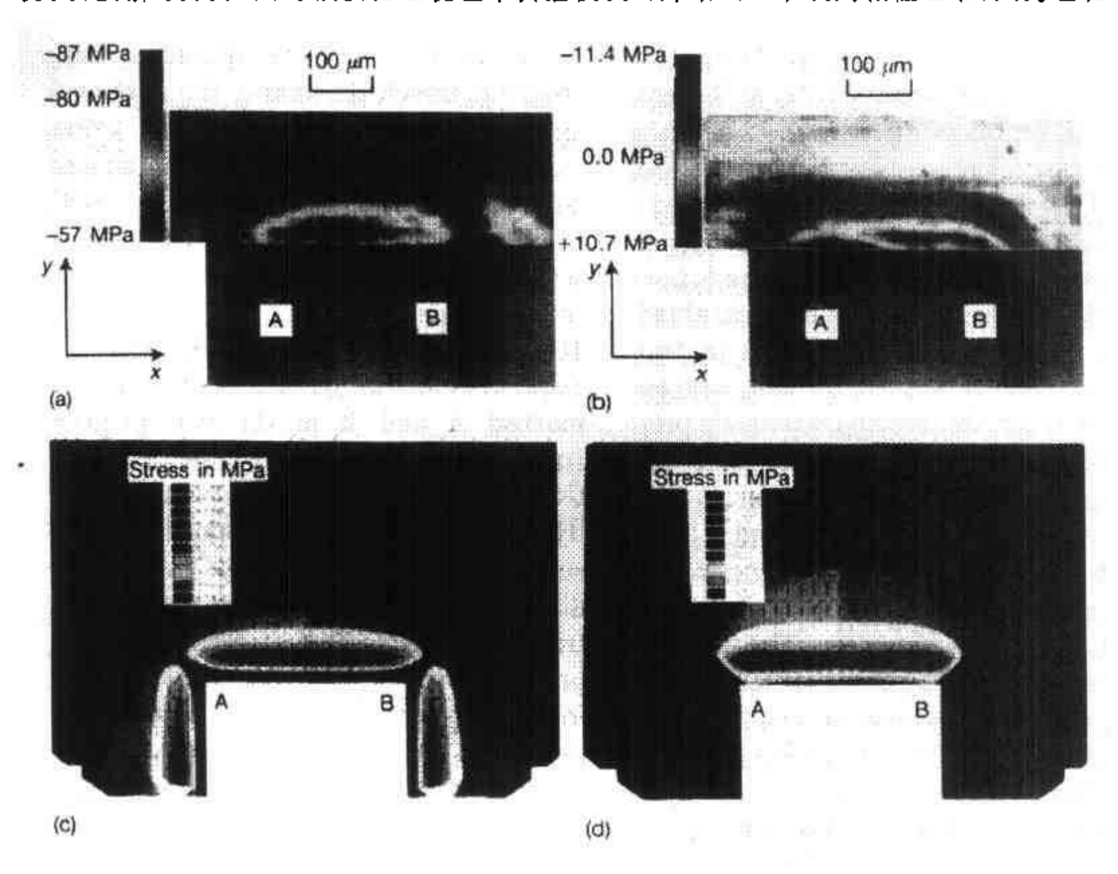


图 14-10　在玻璃衬底上喷镀15μm厚的氧化铝层中腐蚀出一条沟槽，其端部的应力场情况。沟槽深15μm，宽0.4mm，长10mm。从玻璃衬底的弯曲部分测得的氧化铝层的长程残余应力是－40MPa(压应力)。顶上的二幅图是沟槽一端的照片，约50μm宽的暗弯曲线是沟槽的斜壁，点A和B位于沟槽的底部，标出了沟槽的转弯处，同时(a)图给出$f=670$MHz时用声显微术测量的应力和，$\sigma_{xx}+\sigma_{yy}$；及(b)图是此时的应力之差，$\sigma_{yy}-\sigma_{xx}$。下部的二幅图是同一几何图形的有限元计算结果(忽略了槽壁的斜度)，图中的A和B对应着上面图中的A，B点，彩色刻度与上面二图中的标尺相对应，(c)图为应力之和，$\sigma_{xx}+\sigma_{yy}$，(d)图为应力之差，$\sigma_{yy}-\sigma_{xx}$(Meeks等，1989)

液体中几乎沿同一路径传播。因而对温度和透镜组的高度波动有补偿作用。

对喷镀在玻璃基底上 15μm 厚的氧化铝层的应力进行了测量,如图 14-10 所示(Meeks 等,1989)。从玻璃曲率估算出氧化铝中有-40MPa 的残余压应力,然后在氧化铝中蚀刻出一条沟槽,图 14-10 的(a)和(b)中可见到这条沟槽的端部。50μm 宽的黑色⌒形是沟槽的斜壁,沟槽的底与玻璃衬底顶部具有相同的深度,看上去像氧化铝的平坦表面。就在沟槽的端部之外,测量了 x 方向的表面应力 σ_{xx}和 y 方向的表面应力 σ_{yy}。沟槽附近这些应力之和用彩色表示在图 14-10(a)中,并叠加在试样的照片上。远离沟槽处的应力之和大约是残余应力的二倍,但是靠近沟槽处的应力减少到与残余应力相近。

对用有限元计算图 14-10(c)的 $\sigma_{xx}+\sigma_{yy}$所得到的理论结果能够进行更定量比较。两幅图中的彩色标尺大致相等。两幅图中标以 A,B 的点分别粗略地对应着试样上同样的点。通过测量非常靠近沟槽壁的二个方向上的速度差,并假设有一个-40MPa 的单轴应力,就能进行速度随应力漂移的校正。沟槽壁附近应力总和的减少可能起因于 σ_{yy}的弛豫,这由图 14-10(b)中的应力之差 $\sigma_{yy}-\sigma_{xx}$的图所证实。远离沟槽处,差值很小,但靠近槽壁,此差值为正。尽管这二个应力都是负的(即压应力),但 σ_{yy}更小。用图 14-10(d)中 $\sigma_{yy}-\sigma_{xx}$的有限元计算可作比较,结果是不寻常的。使用 5—10μm 的空间分辨率在 670MHz 处得到了这些结果。所包含的总速度变化具有 0.5%的量级,获得的应力灵敏度为 0.3MPa。

14.5 表面层

· p. 262 ·

表面层引入各种新表面波模式,这些模式能在声显微镜中激发并被用于定量测量以给出层厚、组成以及任何层间脱粘情况的信息(Farnell 和 Adler,1972)。在高至 1GHz 的频率处进行了测量(Walikainen,1992)。

· p. 263 ·

最简单的情况是在衬底上有一个单表面层。42 合金上金层的弥散反射函数示于图 14-11(Tsukahara 等,1989)。(a)图中反射系数被颠倒绘制以便呈现出像 $1-|R(\theta)|$内峰值处与衬底的紧密耦合。在零归一化厚度处,$R(\theta)$具有液体加载的半空间的熟悉形式。厚度增加时,也能见到赝 Sezawa 波演变,但速度减少(由 Snell 定理得出为 $v_0/\sin\theta$),直到衬底中剪切波达到临界角度为止,这时它成为真正的 Sezawa 波并停止向衬底耦合能量,表明这波仅在 $R(\theta)$的相位处出现。在厚层处发现有较多的模式开始发展。正像在均匀半空间中一样,液体和固体中波之间的交互作用并不在剪切临界角处终止,而表现为与瑞利波有关的相位变化为 2π,因而 Sezawa 波也有一个相位变化。在弥散反射函数相位图(b)中,相位变化 2π 非常明显,特别在反射函数是 1 的区域。由瑞利波模似,其结果接近 1,2 Π 大的相位变化与 Sezawa 波的激发有关,它不能向固体辐射能量,但在液体中能耦合入少量的能量。

· p. 264 ·

由声显微术的 $V(z)$数据已观察到了赝 Sezawa 波(Tsukahara 等,1984)。并且通过对 $V(z)$的逆变换在重构的 $R(\theta)$中也验证了这一点(Liang 等,1985)。使用线聚焦束技术对衬底上的一单层进行了非常准确的测量(Kushibiki 和 Chubachi,1987)。图14-12所示为

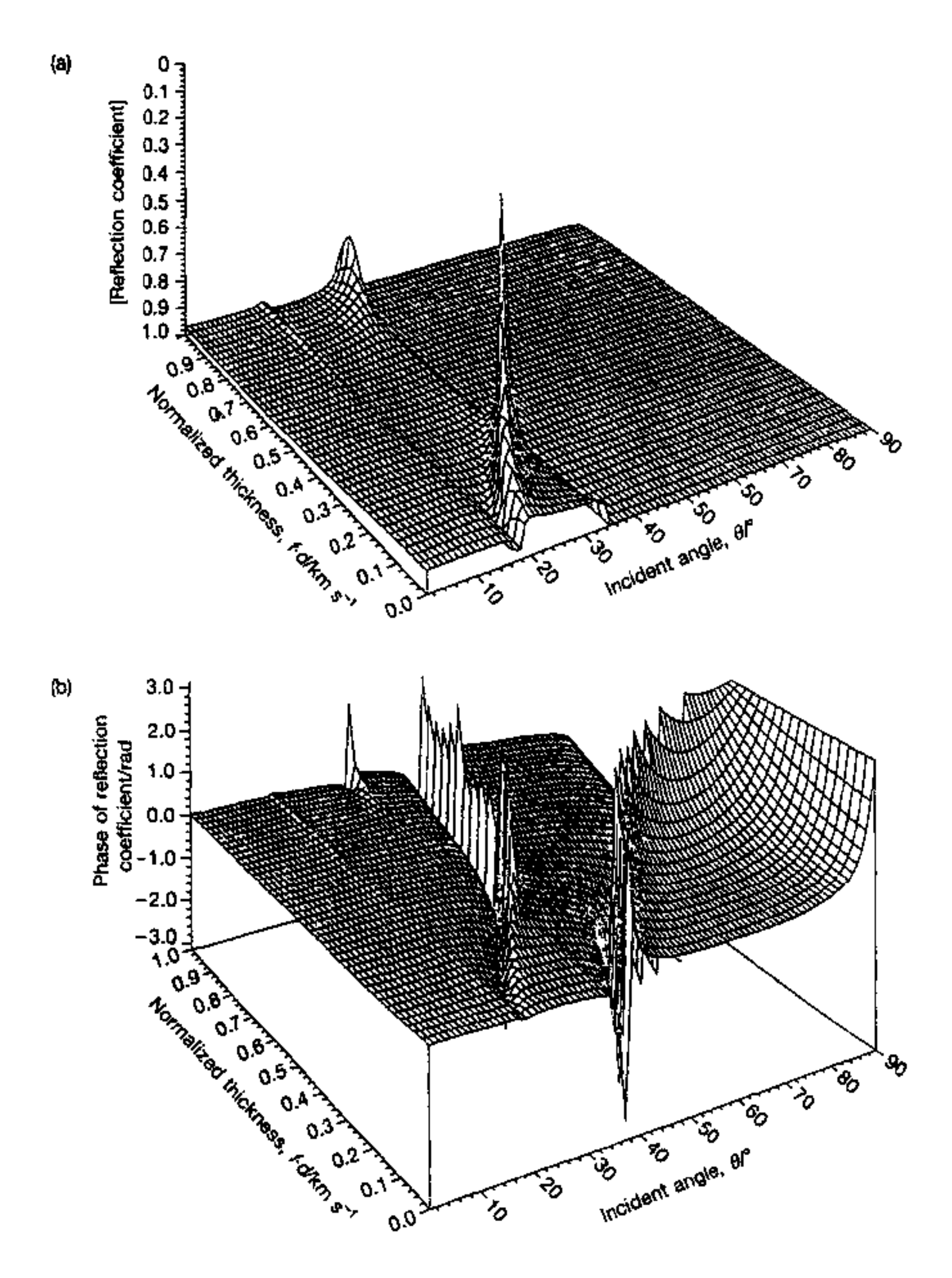


图 14-11 42%Ni-Fe 合金表面金膜的反射函数，它既是入射角的函数又是频率与厚度乘积 fd 的函数：(a)数值，绘成 $1-|R(\theta)|$以显示出数量上明显的极小；(b)相位(Tsukahara 等，1989)

225MHz 处石英玻璃上 100nm 和 300nm 厚金膜的 $V(z)$曲线，以及赝 Sezawa 波和瑞利波的速度及衰减量的理论分布曲线。在薄涂层中激发出相当强的瑞利波，并且在 $-150\mu m \leq z \leq -25\mu m$ 的范围内通过分析 $V(z)$能够测出其速度。同时激发出赝 Sezawa 波，但并不强。在厚涂层中赝 Sezawa 波为最强波型，在 $z < -75\mu m$ 之外的几乎全部 z 的取值范围内进行分析，能够测其速度。如果认为金膜是具有完好表面的弹性连续介质，那么由图14-12(c)的弥散曲线可知，大约 $1ms^{-1}$的测量灵敏度将对应 100nm 厚金膜中 0.4nm 厚度变化的灵敏度和 300nm 厚金膜中 0.2nm 厚度变化的灵敏度。正确的解释应以类似方式制备

的可比厚度薄膜仔细验证，因为薄膜性质与块状材料是不同的。

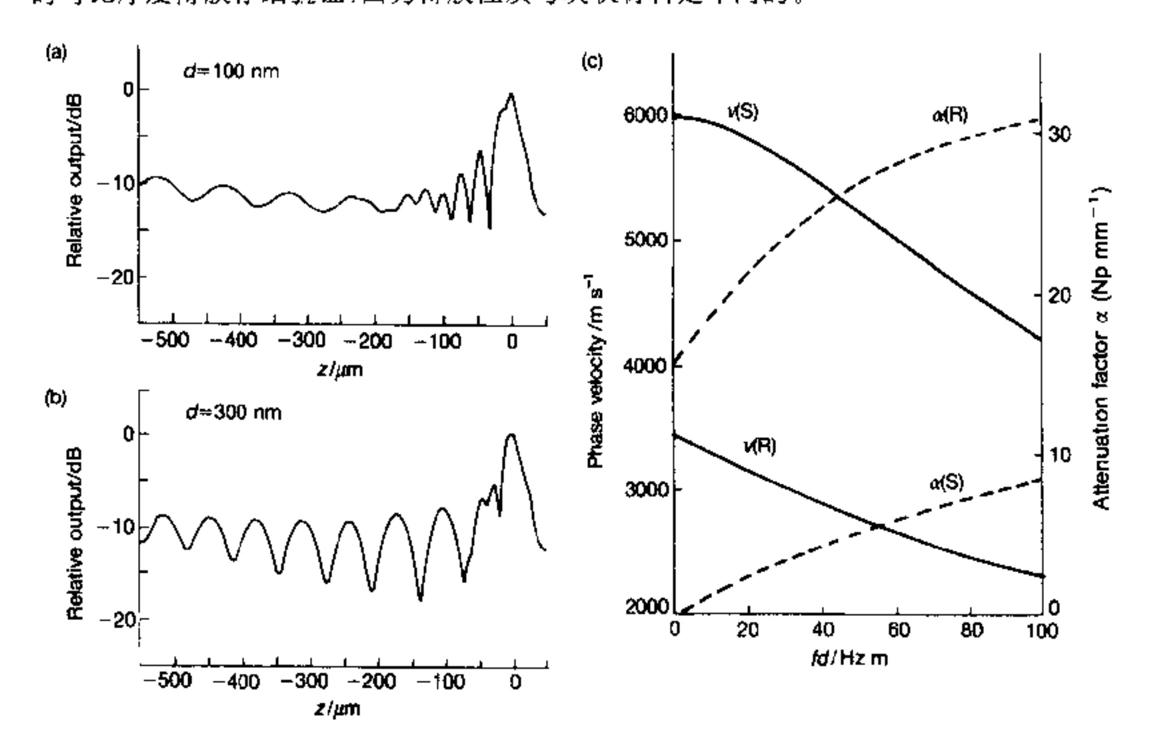


图 14-12 石英玻璃衬底上的金膜：225MHz。(a)和(b)为 $V(z)$ 测量值：(a)100nm 厚的金膜；(b)300nm 厚的金膜；(c)漏瑞利波(R)和漏膜-Sezawa 波(S)的理论弥散曲线：—— 速度，… 衰减(Kushibiki 和 Chubachi，1987)

用声显微镜测得的衰减量在 fd 值附近有一个突然变化，相当于没有液体时的膜 Sezawa 波向 Sezawa 波的转变，即像波型速度从大于衬底中的剪切波速向小于此速度的过渡那样(Kushibiki 等，1990)。简言之，低于那个 fd 值，衰减是液体中渗漏对纵波和衬底中渗漏对剪切波共同作用的结果，而高于 fd 值，只出现漏入液体的情况。对于给定的一组材料如果知道 fd 的乘积，那么测量衰减量发生急速下降处的频率是确定膜厚的一种特别灵敏的方法。同样通过测量瑞利波弥散程度能够全面确定各向异性涂层的弹性常数、密度和厚度。实际上，已经开发出用于测量表面涂层弹性常数的反演程序，并成功地加以证明(Behrend，1991)。如果衬底或涂层或者前二者都是各向异性，那么从速度及波形随传播方向的变化中可获得更多的信息，甚至能进行更准确的测量(Kim 和 Achenbach，1992)。

• p. 265 •

由图 14-11 可明显看出，反射函数的临界现象既可通过角度范围又可通过频率范围的扫描来获得。在 $V(z)$ 测量中，如果对数据进行傅里叶变换，那么它就可以表示成 $V(z)$ 振荡周期 $1/\Delta z$ 的函数。如果改换变量，那么将信号表示成角度的函数也是一样的，因为 θ_R 和 Δz 有(14-15)式那样的直接对应关系。因此出现明显特征的那些角度与速度之间有 Snell 定律，即(14-16)式的关系。以此方式有效地进行作为角函数数据的分析等同于沿图 14-12 中常数 fd 线进行的扫描。另一种测量弥散试样的方法是使用固定的入射角然后扫描频率。于给定的角度，在 Sezawa 波速与衬底剪切波速相交叉的频率处有像反射函数陡

峭下降那样的现象，使在 20—120MHz 的频率范围内使用成对的平面传感器已很好地证明了这一点（Tsukahara 等，1990）。在这些较低频率处很容易看到反射系统有二个独立的光孔函数，因此来自于一个传感器的那些波能够聚焦而产生空间分辨率，而另一个使波保持非聚焦状态以保留平面几何形状的角清晰度。用这种方法在直到 150MHz 的频率范围内能够达到 20μm 的空间分辨率，同时保持 130MHz 的带宽。

为产生更高的空间分辨率，包括用于成像及定量检测，开发了特殊的圆锥形透镜组，因其轴向对称，故在透镜组表面的各个部分都能产生相同的入射角（Atalar 和 Köymen，1987，1989）。这些透镜组对分层试样的层厚和组成等特性以及对脱粘区域异常灵敏。在一个实验中，将铜电镀于钢上，首先用氰化铜作为选择区域上的电解液，然后使用硫酸铜作为整个试样的电解液，预料在氰化铜处理阶段，淹没区的结合较弱。的确，二种粘合质量的不同表现为频率的改变，对好的结合获得了最大信号，其频率是 10MHz，而结合差的频率是 8MHz（Atalar 等，1992）。对于这样的研究，测量 $V(f)$ 可能同测量 $V(z)$ 一样重要。

· p. 266 ·

14.6　分辨时间的量度

到目前为止所描述的定量技术，不论通过 $V(z)$ 或者 $V(f)$ 测量，都包含有平行于试样表面传播的波型。如果只有一种或二种波型，测量效果很好。但如果有很多波型，那么就很难分析。这种情况下，在宽频范围内用一种较传统的方法进行测量也许是可行的，即采用宽带产生并测量短脉冲的途径。使用非常窄的脉冲，对从试样膜层的上面和下面的反射通常能以时间进行分辨。

图 14-13 所示为所使用的那种信号的一个例子（Sinton 等，1989）。试样是在打磨的轧钢衬底上 15μm 厚的 PET（对苯二酸聚乙烯）涂层。尽管这二类回波有一些重叠，但将其区分开以测量时差并不困难。因为二个脉冲形状相似，如图 14-13 所示。因而可能使用一简易的模式匹配算法，它在计算速度上比基于傅里叶变换的技术，像相关或倒谱分析要优越得多。经适当滤波后，找到了波形的最大和最小点，三个相邻点为一组，证明各组都满足每点大于最小值的准则，并且每个相邻对大于最小时间间隔，且其二阶导数有相反的符号。对于每一组由 a，b，c 表示的转折点，在 t 时刻具有尺寸 s，计算其品质因数以便找到时间和尺寸上具有最佳对称性的组。时间非对称性定义成

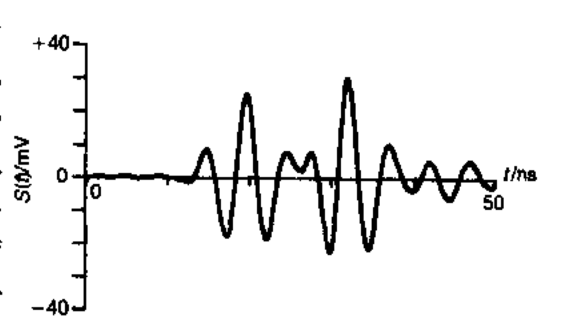


图 14-13　打磨的轧钢衬底上 15μm 厚的对苯二酸聚乙烯涂层的上下表面所反射的信号，使用中心频率为 230MHz，半功率带宽为 110MHz 的窄脉冲；$z=+40\mu m$，用聚合物的上表面作基准点（Sinton 等，1989）

$$A_t \equiv \frac{(t_c - t_b) - (t_b - t_a)}{t_c - t_a} \tag{14-30}$$

尺寸非对称性定义成

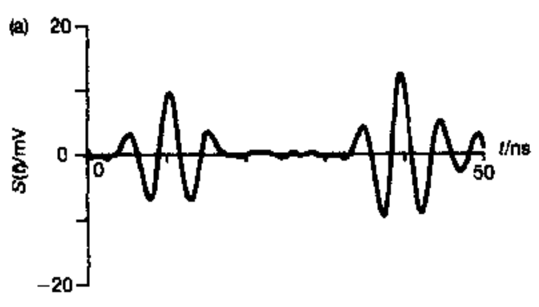
$$A_s \equiv \frac{s_c - s_a}{s_b} \tag{14-31}$$

那末可将品质因数定义成

$$F_A \equiv |s_b|(1 - \gamma|A_t| - \delta|A_s|) \tag{14-32}$$

式中，γ 和 δ 可以通过经验选择以给出最可靠的脉冲识别；由经验可知 $\gamma=1$ 和 $\delta=2$ 最合适。脉冲的位置通过具有最大品质因数的二组来确定。因此能测量时间差；如果需要，从 s_b 的相应值来确定二个反射幅值。

这种方法不仅是一种测定厚度的快速计算方法，而且能够容易地检测到涂层与衬底间的脱粘。图 14-14 所示为来自两个 40μm 厚的聚丙烯薄膜的信号。第一个薄膜粘在钢衬底上(a)，而第二个置于空气中(b)。在非粘合状态下底面反射不仅比粘合状态下的大，而且它在极性上相反。由第二个回波的 s_b 的正负号通过模式匹配算法很容易检测出上面的结果。



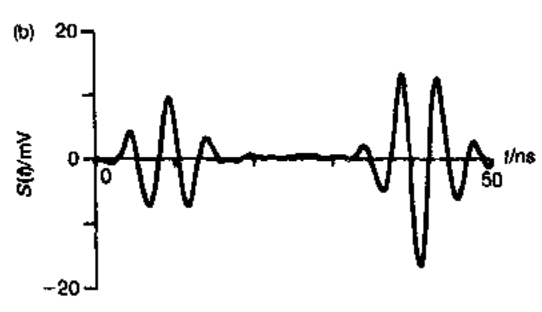


图 14-14　从 40μm 厚的聚丙烯薄膜的上下表面反射的信号，与图 14-9 具有相同的声参数：(a)粘结在钢衬底上；(b)非粘结状态，置于空气中(Sinton 等，1989)

• p. 267 •

如果能产生及检测脉冲群，而它们的长度小于薄膜上下表面的反射波时差，那么由二个回波的幅值和计时可以推导出薄膜的弹性性质(Daft 和 Briggs，1989)。图 14-15 所示为这种情况下的回波(Wang 等，1990)。图 14-15(a)是示波器上显示的在散焦点 z_0 处衬底的参照回波，衬底上只有耦合液。我们可以将参照信号写成

$$S_0(t) \equiv A_0 s(t - t_0) \otimes g(t, z_0) \tag{14-33}$$

式子左侧表示在实验中测到的，而右侧表示依据有用量书写的式子。A_0 是水-衬底界面处的反射系数；$s(t)$ 是忽略掉耦合液中聚焦或衰减作用后双向透镜组的响应；$g(t,z)$ 描述波形因散焦和衰减引起的畸变。符号⊗表示卷积运算；本文中它的作用是使主波波形描述成 $s(t)$ 并用函数 $g(t,z)$ 加以微调。这二个函数由实验确定。波形畸变函数在 $z=0$ 处可随意设成 1，然后用衬底在透镜组焦点测出其响应函数。实际上，如果散焦是正的(即 $z>0$)，那么波形形状在 z 的相应区域几乎与散焦无关，因而 g 仅是 z 的函数。由于 g 与 t 无关，所以(14-33)式中的卷积运算就简化成一个由 z 值确定的简单常数积。

• p. 268 •

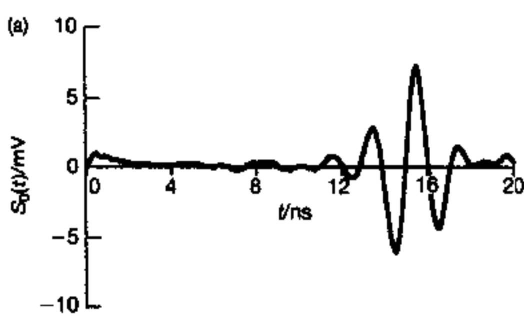
如果将透镜组移到衬底处，此衬底由一膜层覆盖，那么将接收到二个回波，一个来自于薄膜的上表面，由下标 1 表示，另一个来自于薄膜与衬底的界面，由下标 2 表示。如图 14-15(b)所示，它是通过聚苯乙烯衬底上的一个纤维细胞测得的。此信号可以写成

$$S(t) \equiv A_1 s(t-t_1) \otimes g(t,z_1) + A_2 s(t-t_2) \otimes g(t,z_2) \quad (14\text{-}34)$$

像参照曲线那样,假设散焦是正的,认为 g 与 t 无关且仅是 z 的实函数,对于所用透镜组和衬底事先已进行了测量。z 的最优值由实验确定,在 z 区间内扫描找到最小正值,在此值,波形形状作为 z 的函数形状大致保持不变。幅值可能变化,但那没关系,因为许可 g 对 t 的依赖。如果 t_1 与 t_2 之差像图 14-15(b)那样大于脉冲宽度,那么来自上下表面的二个信号可通过计算归一化相关函数 $S_0(t)$ 和 $S(t)$ 而得到

$$C(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} S(t') \times S_0(t'+t)\mathrm{d}t'}{\int_{-\infty}^{\infty} S_0(t')^2 \mathrm{d}t'} \quad (14\text{-}35)$$

实际上积分区间为可得数据的范围,在相关函数内将出现二个峰,对应于参照信号 $S_0(t)$ 和 $S(t)$ 中二个回波信号间的最佳匹配。通过每个最大值的高度和位置可测出四个重要参数,它们是 t_0-t_1,t_0-t_2,A_1/A_0,A_2/A_0。知道了耦合液的速度 v_0,阻抗 Z_0 及衰减系数 α_0(取整个带宽内的平均值),还有衬底的阻抗 Z_s,就能够确定薄膜的全部声性质,这些性质以下标 1 表示。



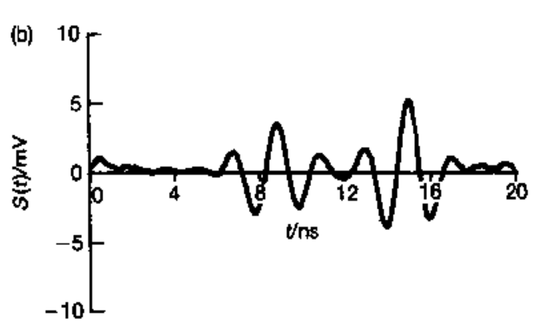


图 14-15 用于分辨时间测量的窄脉冲,大于噪声电平的脉冲其可用带宽约是 0.5GHz,它们以 0.15ns 的计时精度被数字化;(a)图为未加试样的玻璃片在焦点反射的参照信号;(b)图为玻璃基片上一个细胞的反射信号,具有来自细胞顶部的回波和细胞与衬底界面的回波(经 Jun Wang 许可)

(1)知道液体中的声速 v_0,及由参照信号 t_0 和薄层上表面的反射信号 t_1 的时差 t_0-t_1,可得到层厚

$$d = \frac{1}{2}(t_0 - t_1)v_0 \quad (14\text{-}36)$$

(2)由薄层和衬底界面的回波时间 t_2 和另外二个回波的时间可算得薄膜的声速为

$$v_1 = v_0 \frac{t_0 - t_1}{t_2 - t_1} \quad (14\text{-}37)$$

(3)知道耦合液和衬底的阻抗 Z_0 和 Z_s,及由来自于薄层上表面的反射 A_1 和参照信号 A_0 之比,可得到细胞的阻抗

$$Z_1 = Z_0 \frac{A_0 + A_1}{A_0 - A_1} \quad (14\text{-}38)$$

(4)测量速度和阻抗,可立刻推得密度为

$$\rho_1 = \frac{Z_1}{v_1} \quad (14\text{-}39)$$

(5)最后由薄层与衬底界面的回波幅值 A_2[它由类似于(14-38)式的方程所描述]及其它二回波幅值，可得到细胞的衰减为

$$\alpha_1 = \alpha_0 + \frac{1}{2d}\log_e\left(\frac{A_0}{A_2}\frac{Z_s - Z_1}{Z_s + Z_1}\frac{4Z_cZ_0}{(Z_c + Z_0)^2}\frac{Z_s + Z_0}{Z_s - Z_0}\right) \tag{14-40}$$

如果二个信号如此靠近以致用(14-35)式的相关式不能将其充分分开，则将信号转换到频域并用其傅里叶变换进行处理则更好一些，这些处理的信号由短线标记。假设脉冲形状与散焦无关，故可以忽略 $g(z)$的频率关系，并让方程左侧对应于测到的数据而右侧则根据有意义量表示数据，则 S_0，S 的傅里叶变换可以写成

$$\bar{S}_0(f) = A_0\bar{s}(f)g(z_0)\exp(\mathrm{i}2\pi f t_0) \tag{14-41}$$

和

$$\bar{S}(f) = A_1\bar{s}(f)g(z_1)\exp(\mathrm{i}2\pi f t_1) + A_2\bar{s}(f)g(z_2)\exp(\mathrm{i}2\pi f t_2) \tag{14-42}$$

在频域中使这些数据突出的最简单方法是使用一个准倒向滤波器(Press 等，1986；Kino，1987)。时域中的信号可被认为是具有幅值 A_m 的 Dirac δ 函数 $\delta(t-t_m)$与透镜组时域响应 $s(t)$的卷积。需要知道 t_m 和 A_m 的值，这是通过对透镜组的时域响应进行反卷积运算而得到的。完美情况下，被测信号 $\bar{S}(f)$除以参照信号 $\bar{S}_0(f)$的傅里叶变换，卷积运算可能给出所需要的精确结果，但是噪声存在是不可避免的，因而这将导致有时会被零除，总之，在小参照信号的频率范围它会引起严重的畸变。因而二个信号都要乘以参照信号的共轭复数以保证分母是实数，当它接近或低于噪声时，给分母加上一实数以保证其优良特性。具有由 * 表示的共轭复数的滤波信号为

$$\bar{S}_2(f) = \frac{\bar{S}(f)\bar{S}_0^*(f)}{\bar{S}_0(f)\bar{S}_0^*(f) + M} \tag{14-43}$$

滤波后的信号经逆变换在时域中给出一更窄的脉冲，并能由(14-35)式的相关式加以分析。

为了分析傅里叶变换信号，使用倒谱滤波这一更加有效的技术(Oppenheim 和 Schafer，1975)。对两方程中每个式子的模取对数后，二者相减得到：

$$\begin{aligned}&\ln|\bar{S}(f) - \ln|\bar{S}_0(f)| \\ &= \ln|A_1\bar{s}(f)g(z_1)\exp(\mathrm{i}2\pi f t_1) + A_2\bar{s}(f)g(z_2) \\ &\cdot \exp(\mathrm{i}2\pi f t_2)| - \ln|A_0\bar{s}(f)g(z_0)\exp(\mathrm{i}2\pi f t_0)|\end{aligned} \tag{14-44}$$

术语“倒谱”和“倒谱的”来源于把单词“频谱”和“频谱的”前半部分反写而成；造出这样的词汇是因为在倒谱分析中人们将频域数据看成时域数据，或者反之。倒谱分析的数值由观察得到：二个回波组成的信号其功率谱的对数因二个回波的存在而有一额外周期成分，因而功率谱对数的傅里叶变换在二者时间间隔处有一峰值。功率谱对数中的附加成分来自于功率谱自身的乘法部分，正如式(14-44)中对数的减法相应于(14-43)式中的除法一样。图 14-16(a)是图 14-15(b)中信号的倒谱。

• p. 270 •

如果在测量的频率范围内 $\ln|\bar{S}(f)|-\ln|\bar{S}_0(f)|$发生几次振荡，如图 14-16(a)所示，那么振荡周期 Δf 可通过在时间间隔域中的傅里叶变换测得。这一变换与绝对时间无关，因为已经失去了有关 t_0 的信息，但能够识别对应 $t_2-t_1=2d/v_c$ 的峰。然而，当 $\ln|\bar{S}(f)|-\ln|\bar{S}_0(f)|$中的振荡次数小于 1 时，$t_2-t_1$ 的值不能简单确定，因为这对应于比这传感器的

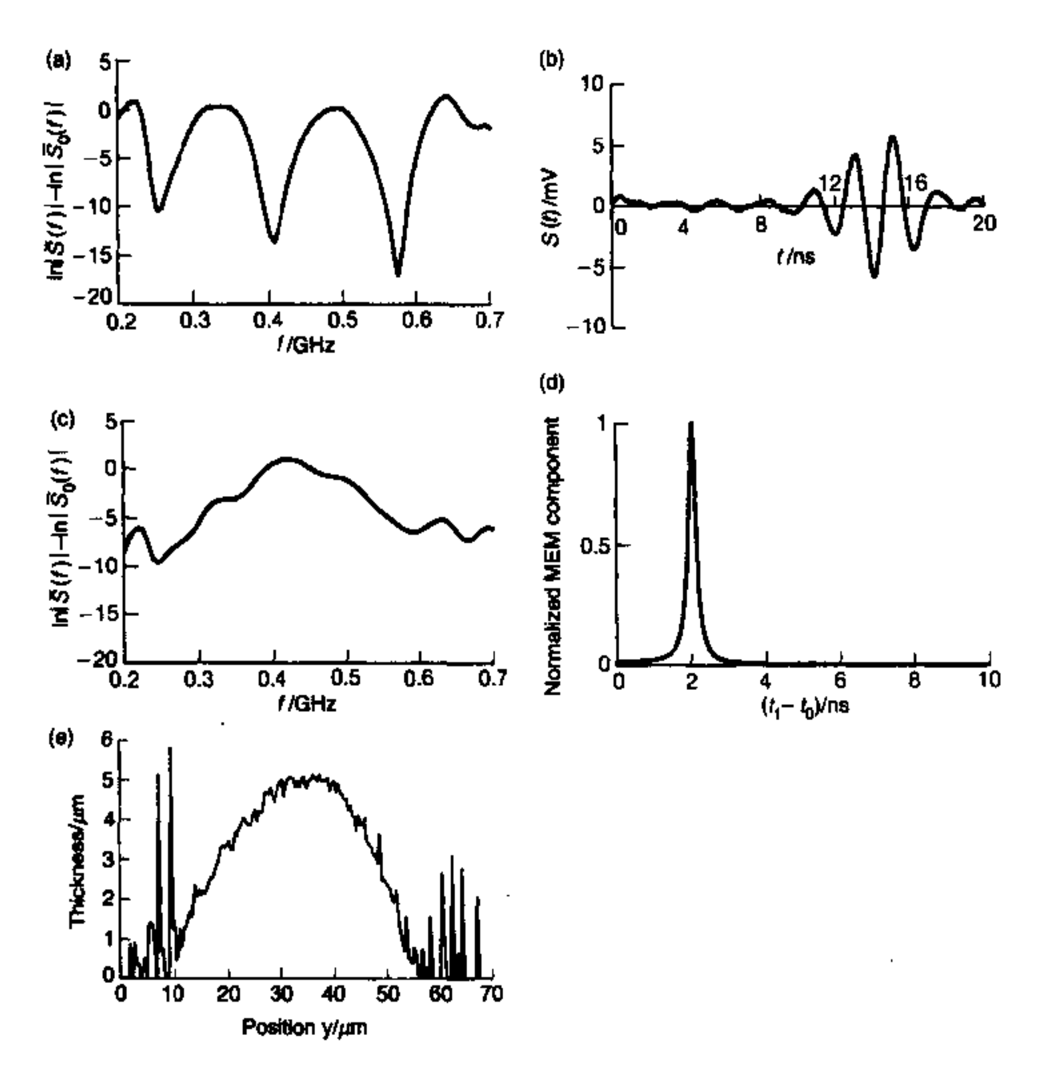


图 14-16 分辨时间的信号的倒谱及最大熵谱(MEM)分析:(a)图 14-15 中数据经(14-44)式运算在频域中得到的倒谱分析函数 $\ln|S(f)|-\ln|S_0(f)|$,(14-44)式中傅里叶变换信号分别是图 14-15(a)和(b)中的 $S_0(f)$和 $S(f)$。(b)时域中的两个重叠和不清晰信号,来自于玻璃衬底上细胞非常薄的部分。(c)图(b)的信号在频域中的倒谱分析函数 $\ln|S(f)|-\ln|S_0(f)|$。(d)图(c)中倒谱函数 MEM 分析在时间间隔域中的结果。(e)由沿一条线所测信号的倒谱与 MEM 分析导出的细胞厚度。水平坐标与垂直坐标的标尺大小不同,厚度小于 1.5μm 时其测量是不可靠的(经 Jun Wang 许可)

可用带宽 β 小的 t_2-t_1 值,或等效于脉冲在时间上的重叠。当然,如果 $t_2-t_1\ll 1/\beta$,那么将出现一个点,超出这一点再多的信号处理也不能恢复信息,但是在通常情况下运用最大熵谱方法(MEM)使由其它方法无法使用的数据能够进行成功测量(Press 等,1986)。MEM 可看作是傅里叶变换的替代运算,它将 $\ln|\bar{S}(f)|-\ln|\bar{S}_0(f)|$ 变换回时间间隔域。当 $\ln|\bar{S}(f)|-\ln|\bar{S}_0(f)|$ 内没有很好地呈现振荡时,傅里叶变换不能给出很有用的结果,其原因是不能在足够大的 f 范围内获得信息。MEM 弥补了这一点,它寻找一种变换,使之在可得数据的频域 f 之外对应曲线不同形状的最大可能数目。术语最大熵由统计热力学类推而得,这里熵是给出同一总态的不同排列数的对数量度。

· p. 271 ·

图 14-16(b)到(e)所示为倒谱分析和MEM的功率应用实例。图 14-16(b)中的信号取自类似于图 14-15(b)中那样的试样，但更靠近边缘处，这里细胞更薄一些。信号重叠严重以致无法凭目力将其分开。对其进行倒谱分析，见图 14-16(c)，在频域中甚至没有一个完整的振荡，但是最大熵谱方法从这样难以分辨的数据中能够获取有用信息，$\ln|\bar{S}(f)|-\ln|\bar{S}_0(f)|$的 MEM 变换在图 14-16(d)的时间间隔域中产生一显著波峰，由此峰可对那点处细胞的 $2d/v_1$ 加以确定。时间间隔大约是 2ns，相应于不到 2μm 的厚度。这可能是采用这种方法的声学距离分辨的世界记录。唯恐别人认为图 14-16(d)在图 14-16(a)和(c)中带宽的倒数处有一峰是种巧合，所以图 14-16(c)给出了细胞沿其直径方向的厚度图，它是由像图 14-16(d)那样的一系列曲线的波峰位置测得的。在从中心 5μm 到边缘处大约 1.5μm 范围内得到了合理轮廓曲线。

14.7 裂纹深度

分辨时间的声显微术的最惊人、最具挑战性的应用是测量短裂纹的深度。声信号传播时间的测量已被用于准确测定构件中裂纹的大小(Silk，1987；Charlesworth 和 Temple，1989)。需要准确了解裂纹尺寸以便能应用断裂力学计算裂纹扩展行为，并进而评估服役构件的完整性。更加传统的超声无损检测应用缺陷的镜像反射原理。使用平均信号技术，就有测定波的传播时间的足够的灵敏度，有可能检测来自裂纹尖端的衍射波。这种方法比仅仅寻找信号衰减一半的探测位置和方向要更加精确和可靠。通常，采用时间传播技术时要把两个探头组合起来，一个发射，一个接收。在这种情况下，单次测量不能唯一确定结果，它仅测得一个椭圆形的轨迹，裂缝尖端位于其上，两个探头位于焦点。必须在测量物表面上移动二个传感器，进行一系列测量。如果以恰当的形式画出测量结果，那么，通过模式识别是可以确定出裂尖的真实位置。

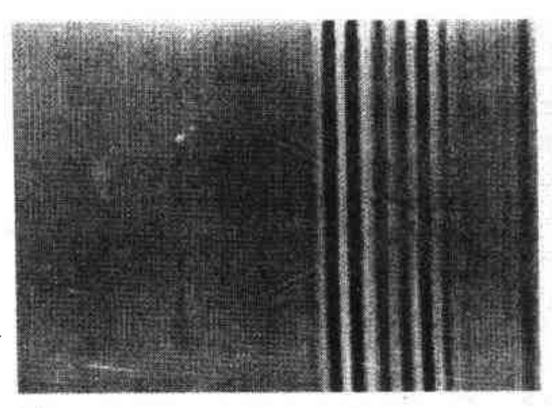
· p. 272 ·

因为显微镜能强烈激发瑞利波，最容易发现裂尖衍射的位置是裂纹边缘与表面汇合处(Weaver 等，1989)。图 14-17 说明了这一点。图 14-17 中，水平轴表示时间，每条线都像示波器中的轨迹，但是每一时刻信号值都是用其亮度而不是垂直方向上的偏转表示的。正信号呈白色，负信号呈黑色，零信号呈柔和的灰色。这样，像图 14-13～14-15 中的那些短脉冲将显出一系列白色和黑色的条带。图 14-17 中的垂直轴标明透镜组沿着 y 方向、平行于试样表面、垂直于裂纹与表面的交会线移动。在图 14-17(a)中，第一条强光带是来自于表面的镜像反射，第二条是瑞利反射，其中液体内瑞利角处的波在试样表面激发出瑞利波，该波又在液体中产生返回透镜组的波[图 14-4(a)]。如果表面均匀，在这些图上的所有反射都是垂直的均匀光带。但是裂纹的存在导致了一个额外的×花样，当透镜组正对裂口时便产生交叉点。当透镜组接近裂纹时，一个瑞利波就从裂纹处反射回到透镜组的远端，因而产生一个比主瑞利波后到的信号。一旦透镜组充分近地移向裂纹，瑞利波就能在其两侧被激发，在主瑞利反射的前后都会出现反射。当透镜组到达裂纹的正上方时，三个反射恰好重合，移到裂纹另一侧时，复又分开。所有这些可在图 14-17(a)中看到。图 14-17(b)显示出透镜组跨过裂纹、靠近裂尖时所发生的现象，另外还有一组回波跟随着一个似

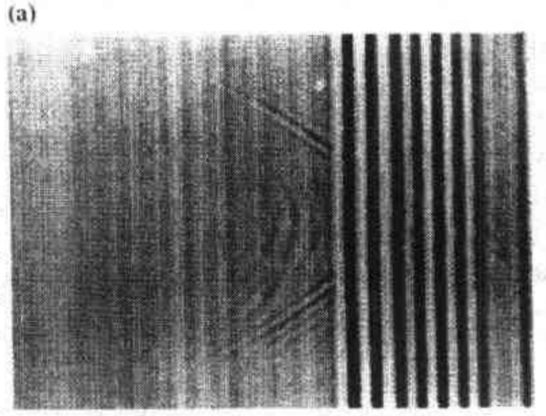
双曲线的花样。这些是起因于在表面激发又从裂尖自身衍射的瑞利波。这些图说明瑞利波裂尖衍射信号的强度足以用声显微镜检测出来。

· p. 273 ·

当然，真正的挑战不是在表面，而在试样的内部测量裂尖的位置(Knauss 等，1992)。为此研究，用含有浅裂纹的透明聚苯乙烯进行图 14-17 所示的测量。建立了波理论，用以计算所有沿着重要路径传播的信号的到达时间。并且还建立了场理论，用以核对波理论，指出不同信号的相对振幅。把裂尖(包括深度和任何相对于裂口的横向位移)位置作为未知情况来弥合，则理论的结果弥合于实验数据。最后，用标准光学显微镜测量裂尖的位置。在一系列深度为 50—75μm 的裂纹测量中，给出同一深度的两种测量，其误差小于 5%。



(a)



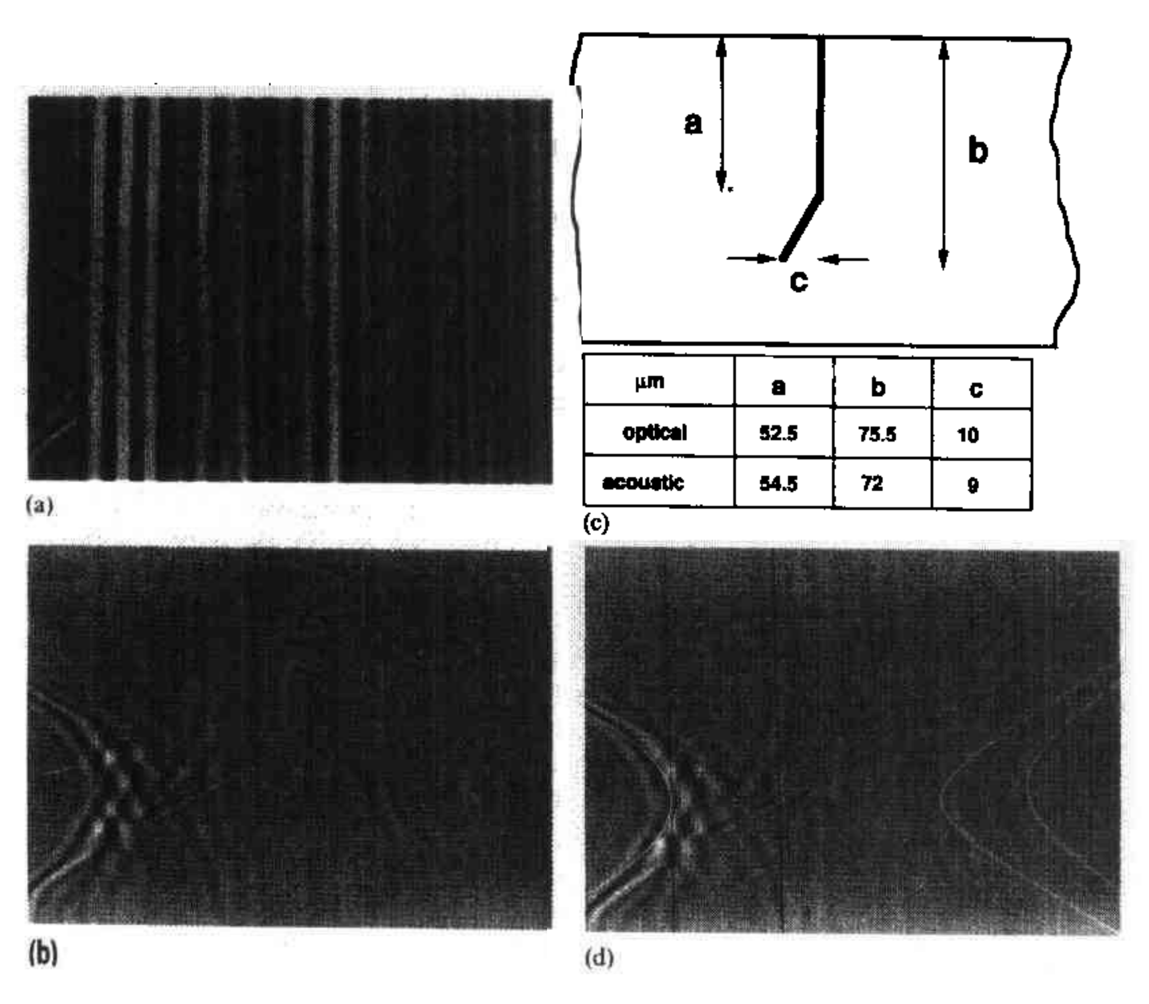
(b)

图 14-17　沿着垂直于玻璃中一裂纹的线之分辨时间 $S(t,y)$ 的扫描，扫描跨越裂纹：(a)离裂纹端一段距离；(b)离裂纹端 30μm，水平轴是时间 t；垂直轴为 y，由强度标记信号 S 的大小；柔灰，暗和亮各自为信号的 0，负和正值。两图中，第 1 回波(第 1 条垂直色带)是来自试样表面的几何反射，第 2 回波(第 2 条垂直色带)是瑞利波。形×的图案是来自裂纹远、近侧的反射，当透镜组正对着裂纹时使反射产生交叉。(b)图中的扫描十分靠近裂尖，裂尖衍射波产生了双曲线图案(Weaver 等，1989)

图 14-18(a)给出了在聚苯乙烯中裂缝末端处的测量结果。在聚合物中因为剪切波速过慢，以侧向纵波取代瑞利波。来自表面的镜像和横波反射颇强于其它信号，所以在图 14-18(b)中的左边能够看到一个与图 14-17(b)中裂尖衍射信号相似的弯曲图。还有两个弯曲图样，它们汇合到离开裂口的横波反射中。弯曲图样源于在液体中由入射到裂纹上的横波所激发的波，或相反(Tew 等；1988)。但重要的图样是右边的两个类似双曲线的花样，它们源于从裂尖衍射的体波，这事实意味着有两种衍射特征。它们的位置可以通过使波理论曲线与数据一致而推导出来，其结果示于图 14-18(c)。光学显微镜的检测证实靠近裂纹底部有一个弯结，并且声显微镜已检测到弯结以及裂尖。正如在弯结和裂尖间的深度识别一样，声显微镜和光学显微镜测量的比较非常令人满意。图 14-18(d)显示由叠加在声数据上的由光学数据算出的波理论曲线。没有自由参量。右边的第二条白色曲线与第一条发生不对称的偏移，因为裂尖相对于弯结发生了侧移。这些在透明模型材料中进行的实验，使我们对金属中的测量有了信心。

· p. 274 ·

金属材料中裂纹深度的测量比聚合物中的困难得多。声阻和速度都比较大，因此只有较少的能量进入金属，并且仍然成问题是进入金属中的什么样的波既能激发纵波又能激



μm	a	b	c
optical	52.5	75.5	10
acoustic	54.5	72	9

图 14-18 聚苯乙烯内的裂纹;(a)分辨时间的扫描;(b)在消除镜面和瑞利反射的像处理后,分辨时间的扫描;(c)横穿裂纹的截面示意图;(d)基于叠加在(b)图上之光学测量的波计算;$z=-60\mu m$(Knauss 等,1992)

发剪切波。但是使用优良信号的平均和处理能检测足够大的信号强度,波模型可推广到附加的波形上。如图 14-19(a)是在铝锂 8090 合金中的短疲劳裂纹的声显微照片(Knauss 等,1992)。铝基合金具有低的晶体弹性各向异性,因而具有低的声波晶粒散射。沿白线进行分辨时间扫描,经图像处理后示于图 14-19(b)。以一白箭头标出剪切波顶的位置,它在裂尖被衍射成剪切波。这相应于一个 42μm 深的裂缝,并伴有一个裂尖和 7μm 裂口之间的横向位移。测量之后,横截试样,与图 14-19(a)中白线相对应断面的声显微照片示于图 14-19(c)中。这图测量结果指出,这是一个横向位移为 6.5μm,深度为 43μm 的裂纹。因为有更强的镜面和瑞利反射,图 14-19(b)中靠近裂口的弯结是难于识别和测量的。在图 14-19(b)中,由图 14-19(c)的裂尖位置计算出的波理论曲线叠加在图 14-19(b)上。同样也没有自由参量。因为在裂尖处的衍射过程中可能发生波形转换,所以,从一个裂尖衍射出三条曲线,分别对应纵-纵,纵-剪切,剪切-剪切(以到达的次序排列)。有一些方法,例如基于电子束合成孔径傅里叶变换(SAFT)的图像处理,现已开发出从分辨时间的扫描中自动测量裂缝的几何形状,面且这项技术已用于研究短疲劳裂纹的行为。

• p. 275 •

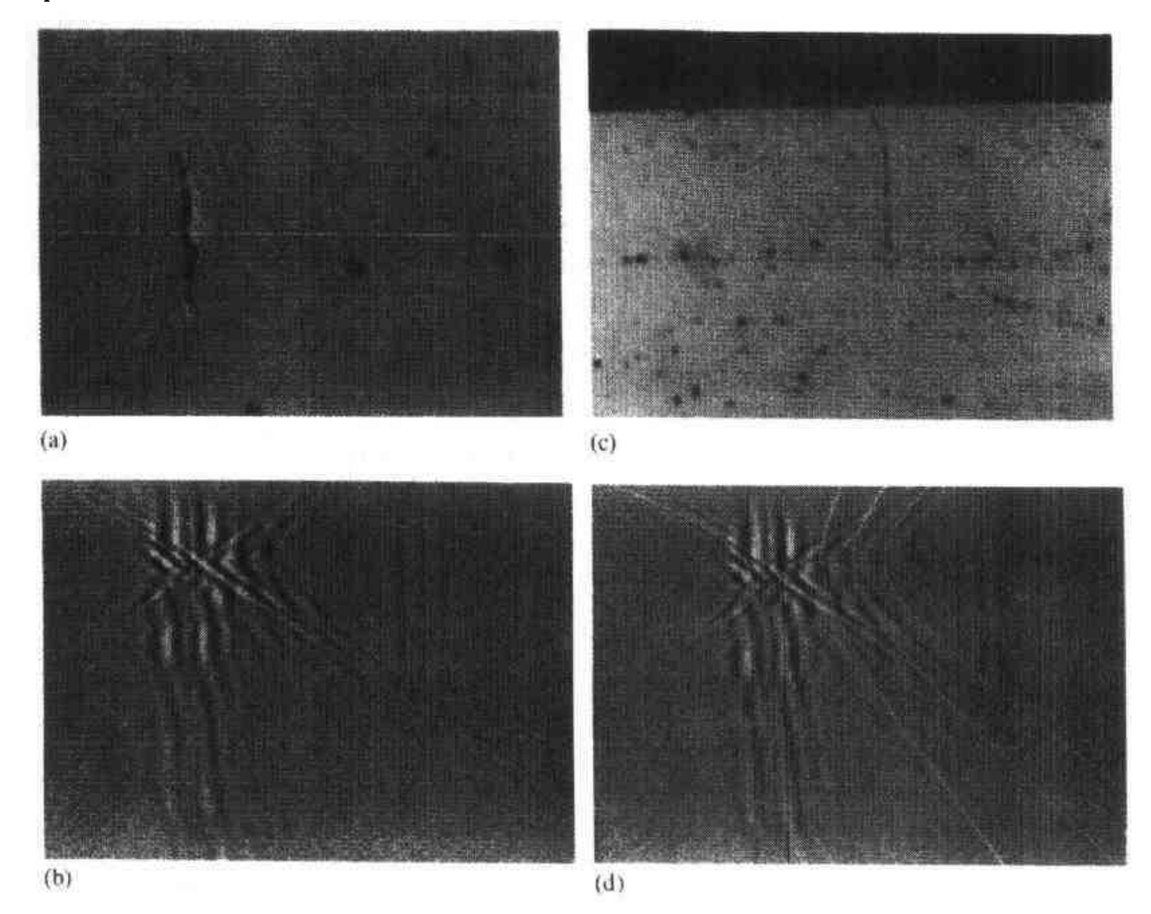


图 14-19 Al-Li8090 合金中的疲劳裂纹：(a)声像，350MHz，$z=0$；(b)经像处理后，沿图(a)中的线进行分辨时间的扫描，$z=-40\mu m$；(c)对应于图(a)中线的横截面的声像，500MHz，$z=0$；(d)根据与(b)图叠加的(c)图所得的波计算图(Knauss 等，1992)

14.8 结　论

声显微技术的关键信息在于能使声波和弹性特征间的交互作用可见，且具有显微镜的分辨率。在固体中瑞利波和其它表面波及其波速对物性、各向异性和表面层的依赖波起主要作用。声显微技术对表面裂纹和其边界的散射特别敏感。在分辨率较低时，在聚合物材料中，瑞利波不起主要作用，有用的内部成像是可能的，这可在高分辨声显微技术和传统无损检测之间架起桥梁，而且可以利用共焦系统来增强深度分辨率。使用薄涂层和生物细胞可以把从试样和衬底顶的回波分开。

• p. 276 •

不论何处，只要你进行观察，迟早你都要进行测量。虽然仍有将声能输入试样的显微镜的分辨仍然限制在 2GHz 约为 $0.75\mu m$ 的基本原因，发展定量测量技术仍是活跃的增长领域。至少可以预见两个进展方向。第一个是发展定向透镜组，它的分辨率接近于球形点焦透镜组在那个频率下的衍射极限。这样的透镜组将 $V(z)$ 测量达到迄今线聚焦束透镜组的精度。第二个是应用具有固定入射角的透镜组，例如用于分层结构检测的锥形透镜

组。在这种情况下，进行$V(f)$的测量不再需要垂直扫描，而得到的信息比以前由$V(z)$中获得的多。这样一来，声显微术专家使声显微镜可获得具有显微镜空间分辨率的可靠信息那样的梦想成真。

14.9 致　　谢

我深深感谢所有牛津同事和国际朋友们，他们贡献出想法和结果。我还感谢牛津大学出版社允许我从专著“声显微技术”(1992)中引用插图，从该专著中可以发现这里所讨论过的许多专题的进一步细节，以及关于这项技术及其在成像和测量方面应用的更深刻描述。

14.10 参考文献

Achenbach, J. D., Ahn, V. S., Harris, J. G. (1991), Wave analysis of the acoustic material signature for the line focus microscope. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control UFFC-38*, 380–387.

Arnold, W. (1991), Acoustic imaging in materials evaluation. *Europhys. News 22*, 171–174.

Atalar, A. (1978), An angular spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy. *J. Appl. Phys. 49*, 5130–5139.

Atalar, A. (1979), A physical model for acoustic signatures. *J. Appl. Phys. 50*, 8237–8239.

Atalar, A., Köymen, H. (1987), Use of a conical axicon as a surface acoustic wave focussing device. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control UFFC-34*, 53–63.

Atalar, A., Köymen, H. (1989), A high efficiency Lamb wave lens for subsurface imaging. *IEEE 1989 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 813–816.

Atalar, A., Degertekin, L., Köymen, H. (1992), Acoustic parameter mapping of layered materials using a Lamb wave lens, in: *Acoustical Imaging*, Vol. 19: Ermert, H., Harjes, H.-P. (Eds.). New York: Plenum, pp. 627–632.

Bates, R. H. T., McDonnell, M. J. (1986), *Image Restoration and Reconstruction*. Oxford: Clarendon.

Behrend, O. (1991), Mesure des constantes élastiques de couches de surface par ondes de Lamb. Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

Bertoni, H. L. (1984), Ray-optical evaluation of V (z) in the reflection acoustic microscope. *IEEE Transsonics Ultrason. SU-31*, 105–116.

Bracewell, R. N. (1978), *The Fourier Transform and Its Applications*. New York: McGraw-Hill.

Briggs, G. A. D. (1992), *Acoustic Microscopy*. Oxford: Oxford University Press.

Briggs, G. A. D., Somekh, M. G., Ilett, C. (1982), Acoustic microscopy in materials science, in: *Microscopy – Techniques and Capabilities*, SPIE, Vol. 368, Baker, L. R. (Ed.). Bellingham, WA: SPIE, pp. 74–80.

Briggs, G. A. D., Rowe, J. M., Sinton, A. M., Spencer, D. S. (1988), Quantitative methods in acoustic microscopy. *IEEE 1988 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 743–749.

Burnett, P. J., Briggs, G. A. D. (1986), The elastic properties of ion-implanted silicon. *J. Mater. Sci. 21*, 1828–1836.

Burnett, P. M., Briggs, G. A. D., Al-Shukri, S. M., Duffey, J. F., De La Rue, R. M. (1986), Acoustic properties of proton-exchanged $LiNbO_3$ studied using the acoustic microscope $V(z)$ technique. *J. Appl. Phys. 60*, 2517–2522.

Cargill, G. S. (1988), Electron beam acoustic imaging, in: *Physical Acoustics*, Vol. 18: Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). San Diego: Academic.

Charlesworth, J. P., Temple, J. A. G. (1989), *Ultrasonic Time-of-Flight Diffraction*. New York: Wiley.

Chou, C.-H., Khuri-Yakub, B. T. (1989), Design and implementation of mixed-mode transducers. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control UFFC-36*, 337–341.

Chubachi, N. (1985), Ultrasonic microspectroscopy via Rayleigh waves, in: *Rayleigh-Wave Theory and Applications*, Ash, E. A., Paige, E. G. S. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 291–297.

Chubachi, N., Kanai, H., Sannomiya, T., Wakahara, T. (1992), Acoustic microscope for measuring acoustic properties by micro-defocusing method, in: *Acoustical Imaging*, Vol. 19, Ermert, H., Harjes, H.-P. (Eds.). New York: Plenum, pp. 685–689.

Daft, C. M. W., Briggs, G. A. D. (1989), Wideband acoustic microscopy of tissue. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control UFFC-36*, 258–263.

Davids, D. A., Chizhik, D., Bertoni, H. L. (1988), Measured characteristics of an acoustic microscope having a bow-tie transducer. *IEEE 1988 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 763–766.

Dransfeld, K., Salzmann, E. (1970), Excitation, detection and attenuation of high-frequency elastic surface waves, in: *Physical Acoustics VII*, Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). New York: Academic, pp. 260–283.

Farnell, G. W., Adler, E. L. (1972), Elastic wave propagation in thin layers, in: *Physical Acoustics IX*, Mason, W. P., Thurston, R. N. (Eds.). New York: Academic, pp. 35–127.

Fright, W. R., Bates, R. H. T., Rowe, J. M., Spencer, D. S., Somekh, M. G., Briggs, G. A. D. (1989), Reconstruction of the complex reflectance function in acoustic microscopy. *J. Microsc. 153*, 103–117.

Gerchberg, R. W., Saxton, W. O. (1972), A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures. *Optik 35*, 237–246.

Gomez Morales, J., Rodriguez, R., Durand, J., Ferdj-Allah, H., Hadjoub, Z., Attal, J., Doghmane, A. (1991), Characterization and identification of bernilite crystals by acoustic microscopy. *J. Mater. Res. 6*, 2484–2489.

Gremaud, G., Kulik, A., Sathish, S. (1991), Scanning acoustic microscopy: A physicists tool. *Europhys. News 22*, 167–170.

Hildebrand, J. A., Liang, K., Bennett, S. D. (1983), Fourier-transform approach to material characterization with the acoustic microscope. *J. Appl. Phys. 54*, 7016–7019.

Ilett, C., Somekh, M. G., Briggs, G. A. D. (1984), Acoustic microscopy of elastic discontinuities. *Proc. R. Soc. Lond. A393*, 171–183.

Jen, C. K. (1989), The role of acoustic properties in designs of acoustic and optical fibres. *Mater. Sci. Eng. A122*, 1–8.

Kessler, L. W. (1985), Acoustic microscopy commentary: SLAM and SAM. *IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-32*, 136–138.

Kim, J. O., Achenbach, J. D. (1992), Line focus acoustic microscopy to measure anisotropic acoustic properties of thin films. *Thin Solid Films 214*, 25–34.

Kino, G. S. (1987), *Acoustic waves: devices, imaging and analog signal processing*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Knauss, D., Bennink, D. D., Zhai, T., Briggs, G. A. D., Martin, J. W. (1992), Depth measurement of short cracks with an acoustic microscope. *J. Mater. Sci.*, in press.

Kushibiki, J., Chubachi, N. (1985), Material characterization, by line-focus-beam acoustic microscope. *IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-32*, 189–212.

Kushibiki, J., Chubachi, N. (1987), Application of LFB acoustic microscope to film thickness measurements. *Electron. Lett.* 23, 652–654.

Kushibiki, J., Ohkubo, A., Chubachi, N. (1981), Linearly focused acoustic beams for acoustic microscopy. *Electron*. Lett. 17, 520–522.

Kushibiki, J., Matsumoto, Y., Satake, M., Chubachi, N. (1985), Nondestructive evaluation of acoustic inhomogeneity on wafers by line-focus-beam acoustic microscope. *Ultrason. Int. 85*, 809–814.

Kushibiki, J., Asano, H., Ueda, T., Chubachi, N. (1986), Application of line-focus-beam acoustic microscope to inhomogeneity detection on SAW device materials. *IEEE 1986 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 749–753.

Kushibiki, J., Chubachi, N., Tejima, E. (1989), Quantitative evaluation of materials by directional acoustic microscope. *Ultrason. Int. 89*, 736–743.

Kushibiki, J., Ishikawa, T., Chubachi, N. (1990), Cut-off-characteristics of leaky Sezawa and pseudo-Sezawa wave modes for thin-film characterization. *Appl. Phys. Lett. 57*, 1967–1969.

Kushibiki, J., Takahashi, H., Kobayashi, T., Chubachi, N. (1991 a), Quantitative evaluation of elastic properties of $LiTaO_3$ crystals by line-focus-beam acoustic microscopy. *Appl. Phys. Lett. 58*, 893–895.

Kushibiki, J., Takahashi, H., Kobayashi, T., Chubachi, N. (1991 b), Characterization of $LiNbO_3$ crystals by line-focus-beam acoustic microscopy. *Appl. Phys. Lett. 58*, 2622–2624.

Liang, K. K., Kino, G. S., Khuri-Yakub, B. (1985), Material characterisation by the inversion of $V(z)$. *IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-32*, 213–224.

Liang, K. K., Bennett, S. D., Kino, G. S. (1986), Precision phase measurements with short tone burst signals in acoustic microscopy. *Rev. Sci. Instrum. 57*, 446–452.

Meeks, S. W., Peter, D., Horne, D., Young, K., Novotny, V. (1989), Microscopic imaging of residual stress using a scanning phase-measuring acoustic microscope. *Appl. Phys. Lett. 55*, 1835–1837. Cf. Residual stress mapping with a scanning phase-measuring microscope, *IEEE 1989 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 809–812.

Oppenheim, A. V., Schafer, R. W. (1975), *Digital signal processing*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Parmon, W., Bertoni, H. L. (1979), Ray interpretation of the material signature in the acoustic microscope. *Electron Lett. 15*, 684–686.

Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. (1986), *Numerical Recipes*. Cambridge: Cambridge University Press.

Quate, C. F., Atalar, A., Wickramasinghe, H. K. (1979), Acoustic microscopy with mechanical scanning: a review. *Proc. IEEE 67*, 1092–1114. Reprinted (1986) in: *Modern Acoustical Imaging*. Lee, H., Wade, G. (Eds.). New York: IEEE, pp. 180–202.

Rowe, J. M. (1988), Quantitative acoustic microscopy of surfaces. D. Phil. Thesis, Oxford University.

Saurel, J. M., Saied, A., Attal, J., Dargent, P. (1991), La microscopie acoustique: quelques aspects de son utilisation, in: *Méthodes avancées de caractérisation des surfaces:* David, D. (Ed.). Paris: Eyrolles, pp. 128–154.

Sayers, C. M. (1985), Angular dependence of the Rayleigh wave velocity in polycrystalline metals with small anisotropy. *Proc. R. Soc. London A 400*, 175–182.

Scruby, C. B., Jones, K. R., Antoniazzi, L. (1987), Diffraction of elastic waves by defects in plates. *J. NDE 5*, 145–156.

Sheppard, C. J. R., Wilson, T. (1981), Effects of high angles of convergence on $V(z)$ in the scanning acoustic microscopy. *Appl. Phys. Lett. 38*, 858–859.

Silk, M. G. (1987), Changes in ultrasonic defect location and sizing. *NDT Int. 20*, 9–14.

Sinton, A. M., Briggs, G. A. D., Tsukahara, Y. (1989), Time-resolved acoustic microscopy of polymer coatings, in: *Acoustical Imaging*. Vol. 17. Shimizu, H., Chubachi, N., Kushibiki, J. (Eds.). New York: Plenum, pp. 87–94.

Somekh, M. G., Briggs, G. A. D., Ilett, C. (1984), The effect of anisotropy on contrast in the scanning acoustic microscope. *Phil. Mag. 49*, 179–204.

Tew, R. H., Ockendon, J. R., Briggs, G. A. D. (1988), Acoustical scattering by a shallow surface-breaking crack in an elastic solid under light fluid loading, in: *Recent Developments in Surface Acoustic Waves*. Parker, D. F., Maugin, G. A. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 309–316.

Thompson, R. B., Li, Y., Spitzig, W. A., Briggs, G. A. D., Fagan, A. F., Kushibiki, J. (1990), Characterization of the texture of heavily deformed metal-metal composites with acoustic microscopy, in: *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Vol. 9. Thompson, D. O., Chimenti, D. E. (Eds.). New York, London: Plenum, pp. 1433–1440.

Tsukahara, Y., Takeuchi, E., Hayashi, E., Tani, Y. (1984), A new method of measuring surface layer-thickness using dips in angular dependence of reflection coefficients. *IEEE 1984 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, pp. 992–996.

Tsukahara, Y., Nakaso, N., Kushibiki, J., Chubachi, N. (1989), An acoustic micrometer and its applica-

tion to layer thickness measurements. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control UFFC-36*, 326–331.

Tsukahara, Y., Nakaso, N., Ohira, K. (1990), An ultrasonic microspectrometer for the evaluation of elastic properties with microscopic resolution. *IEEE 1990 Ultrasonics Symp. Proc.* Piscataway, NJ: IEEE, 925–930.

Walikainen, D. (1992), One GHz leaky SAW velocity of metal layers and bilayers evaporated onto fused quartz. *J. Vac. Sci. Technol. A 10*, 290–294.

Wang, J., Gundle, R., Briggs, G. A. D. (1990), The measurement of acoustic properties of living human cells. *Trans. R. Microsc. Soc. 1*, 91–94.

Weaver, J. M. R., Daft, C. M. W., Briggs, G. A. D. (1989), A quantitative acoustic microscope with multiple detection modes. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control 36*, 554–560.

Wickramasinghe, H. K. (1978), Contrast in reflection acoustic microscopy. *Electron. Lett. 14*, 305–306.

Wickramasinghe, H. K. (1979), Contrast and imaging performance in the scanning acoustic microscope. *J. Appl. Phys. 50*, 664–672.

Wilson, T., Sheppard, C. J. R. (1984), *Theory and practice of scanning optical microscopy*. London: Academic.

Yamanaka, K., Enomoto, Y. (1982), Observation of surface cracks with scanning acoustic microscope. *J. Appl. Phys. 53*, 846–850.

一般阅读资料

Bennett, S. D. (1985), *Special Issue on Acoustic Microscopy, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics*. SU-32.

Briggs, A. (1992), *Acoustic Microscopy*. Oxford: Oxford University Press.

Khuri-Yakub, B. T., Quate, C. F. (Eds.) (1992), *Selected Papers on Scanning Acoustic Microscopy – SPIE Milestone Series*, Vol. MS 53. Bellingham, WA: SPIE Optical Engineering Press.

15　用图像分析方法定量描述显微组织

Hans Eckart Exner

Faculty of Materials, Science/Department of Physical Metallurgy, Technical University of Darmstadt, Darmstadt, Federal Republic of Germany

（田继丰　译）

目录

15.1　引言 ········· 251

15.2　定义、名称和标准 ········· 252

15.3　显微组织几何形状的基本普适量 ········· 254

　15.3.1　体积密度 ········· 255

　15.3.2　界面密度 ········· 256

　15.3.3　线密度 ········· 259

　15.3.4　平均曲率 ········· 260

　15.3.5　尺寸和间距 ········· 261

　15.3.6　取向 ········· 264

　15.3.7　邻接度与近邻度 ········· 265

15.4　复杂的三维特征 ········· 267

　15.4.1　拓扑参数 ········· 267

　15.4.2　形状 ········· 269

　15.4.3　尺寸分布 ········· 272

　15.4.4　组态 ········· 275

15.5　数学形态学和分形分析 ········· 276

　15.5.1　数学形态学 ········· 276

　15.5.2　分形分析 ········· 279

15.6　非二维表面的定量估算 ········· 281

　15.6.1　非二维表面的类型 ········· 282

　15.6.2　粗糙度 ········· 283

　15.6.3　其它定量描述量 ········· 284

15.7　投影像 ········· 285

　15.7.1　投影像的体视学 ········· 286

　15.7.2　进一步说明和其它方法 ········· 287

15.8　图像分析：实际考虑 ········· 288

　15.8.1　试样的选择与制备 ········· 288

　15.8.2　图像分析技术：引论 ········· 289

15.8.3 仪器和设备 …… 290
15.8.4 三维测量方法 …… 293
15.9 结论和展望 …… 294
15.9.1 一般结论 …… 294
15.9.2 实际应用 …… 296
15.9.3 未来发展 …… 298
15.10 参考文献 …… 299

符号与缩语表

a	截面积(特点的横截面积)
A	投影面积或平面横截面积
A'	投影面积
$\overline{A}$	横截面积平均值(平均截面积)
A_A	横截面面积分数
A'_A	投影面积分数
A''_A	包括重叠在内的投影面积分数
C	衬度
C^{α}	α 相邻接度(骨架形成度)
$C^{\alpha j}$	α 相和 j 相的邻接度(近邻度)
C_V	整体平均曲率
CI	复杂性指数
d	沿给定方向的直线上两个界面间的距离
D	分数维
$\overline{D}$	界面间的平均直线距离
f	二维特点的平均形状因子
f_i	单个二维特点的形状因子(对颗粒截面积或投影面积而言)
$f(r)$	等效圆半径为 r 的二维截面的数值频率
$f(R)$	等效球半径为 R 的三维特点的数值频率
F	三维颗粒的形状因子
F_{el}	(三维)颗粒的拉长因子
F_{lin}	线取向度
F_{or}	取向度
F_{pl}	平面取向度
G_V	亏格,单位体积内一种相的闭合回路数
h	单个特点的 Ferret 直径(切线间高度)
H	一系列截面中两个平行截面间距离
$\overline{H}$	颗粒的平均 Ferret 直径(切线间高度)

i 单个相的标识符号

j 具体的单个相的标识符号

k 一种组织中现存相数

k_1 Hall-Petch 方程中的常数

k_2, k_3 分别为 Orawan 方程中的常数和指数

K 正常的平表面分数

l 单个截距(颗粒或晶粒截面积内的弦长)

L 长度

L' 投影长度

$\bar{L}$ 平均线截距(晶粒或颗粒的平均线尺寸)

ΔL 平均线截距的实验误差

$\bar{L}^{\alpha}$ α相的平均线截距

$\bar{L}_i$ 平均线截距的单个值

$\bar{L}_1$ 沿方向 1 的平均线截距

$\bar{L}_2$ 沿方向 2 的平均线截距

L_A 单位横截面积中的线长度

L'_A 单位投影面积中的线长度

L_L 长度分数

L'_L 投影长度分数

L_p 单个特点的平均周长

L_p 二维特点的平均周长

L_S 单位表面积的线长度

L_V 线密度(单位体积内的长度)

L_t 测试线(s)长度

$L(\varepsilon)$ 以分辨率 ε 测得的长度

$L(\varepsilon_0)$ 以归一化的分辨率 ε_0 测得的长度

$\bar{L}^4$ 线截距长的四次方的平均值

m_x 二维尺寸分布的第 x 阶矩

m_1, m_2 二维像中特点的尺寸分布的第一阶和第二阶矩

M_x 三维尺寸分布的第 x 阶矩

M_0, M_1, M_2, M_3 三维尺寸分布的第 0 阶、第 1 阶、第 2 阶和第 3 阶矩

n 独立测量数

N 特点(晶粒、颗粒等)数目

N_1, N_2 与方向 1 和 2 的测试线相交的特点数目(这两个方向彼此垂直)

N_A 单位横截面积中的数目

N'_A 单位投影面积中的数目

N_L 单位长度测试线上的数目

N_S 单位表面积的特点数目

N_V　单位体积内孤立特点(颗粒)的数目

$N_V(h)$　单位体积内具有 Ferret 直径为 h 的特点数目

N^α　α 相的截面积数目

P　点数

P_A　单位横截面积中的点数

P'_A　单位投影面积中的点数

P_L　单位长度测试线上的点数

P'_L　单位投影长度上的点数

P_{L1},P_{L2}　沿方向 1 和 2 的单位长度测试线上的点数(这两个方向彼此垂直)

P_P　横截面中的点分数

P'_P　投影面中的点分数

P_t　测试点数目

$P^{\alpha\alpha}$　测试线与 α 相晶界的交点数

$P^{\alpha j}$　测试线与 α 相和 j 相的界面交点数

r　横截面的等效半径(等面积圆半径)

R　三维特点的等效半径(等体积球半径)

R_L　线粗糙度(真实剖面轮廓长度与投影长度的比值)

R_L^P　与形成直纹面的线相垂直的线粗糙度

R_S　表面粗糙度(真实表面积和投影面积的比值)

R_1,R_2　相 1 和 2 的反射率

S　三维空间的弯曲、粗糙或平面表面以及界面的面积

S_S　三维空间的面积分数(一个具体的界面面积与总的界面面积的比值)

S_V　界面密度(材料单位体积内的材料面积)

S_V/V_V　比面积密度(α 相的单位体积内该相的界面面积)

ΔS_V^α　比面积密度的标准差

$S_V^{\alpha\alpha}$　α 相晶界面积密度

S_V^α　一种组织中 α 相与其它相间的界面面积密度

$S_V^{\alpha j}$　α 相与 j 相间界面面积密度

S_V^{gb}　晶界面积密度

S_V^{sp}　实体/孔洞的界面面积密度

$S(\epsilon)$　以分辨率 ϵ 测得的面积

$S(\epsilon_0)$　以归一化的分辨率 ϵ_0 测得的面积

t　测试量(如点、长度、面积、体积)的指数

T　(薄切片的)切片厚度

T_A^+,T_A^-　分别是单位横截面积中二维截面的边界线的凸出部分和凹下部分的切点数

v　单个三维特点的体积

V　体积

V_V	体积密度(体积分数)
ΔV_V	体积密度标准差
V_V^α	α 相的体积密度
$\bar{V}$	孤立特点的平均体积
$\bar{V}^2$	孤立特点的体积平方的平均值
x	完全矩的阶
y	界面面积方程中的数值因子
z,Z	形状方程中的因子
ε	测量中的可变长度或面积(分辨率)
ε_0	测量中的固定长度或面积(对分辨率的归一化因子)
σ_0	单晶屈服强度
σ_y	多晶材料的屈服强度
ASTM	美国测试与材料协会
DGM	德国材料学会
ISO	国际标准化组织
IUR	各向同性均匀随机(表面)
LSW	Lifshitz-Slyozov-Wagner(理论)
ODS	氧化物弥散强化
PC	个人计算机
RNO	随机法向取向
SEM	扫描电子显微术
TEM	透射电子显微术
2D	二维
3D	三维

· p. 286 ·

15.1 引　言

材料科学的主要任务是对材料的制造过程和工业应用提供定性和定量的认识。这种认识既是优化已确立的材料又是发展新材料及生产过程的基础，还包括着评价制造参数对显微组织以及组织与性能间关系演变的影响。

长期以来，人们已经意识到除了化学成分外，显微组织的几何组态也一定要小心控制，以保证工业用材料所需的质量。与化学分析不同，显微技术不大容易提供有关的数据，因为不论是原理还是实验方法都存在一些障碍，难以描述显微组织的几何形状：材料由大量晶粒、不同相颗粒、夹杂物和孔洞组成，它们连接成连续的三维体。这些组元被各种界面隔开，而且通常含有各自的晶体结构缺陷。因为大多数材料是不透明的，所以通常不能对其一、二、三维几何特点直接进行研究。正如本丛书第2A卷1、3、5章所描述的，显微研究需要制备金相磨面或切片，同时为了得到清晰像，需要高度的实验技巧。而且，甚至这些像的定性解释都不总是容易的，同时一定要意识到二维图像通常并不能直接显示三维细节的复杂性。最后，显微图像只是展现了非常小的样品区域，而且不得不把这种信息外推成大许多量级的部件的行为。

尽管有这些困难，但是定量图像分析已经成为材料科学最成功的实验技术之一。令人惊奇的是，具有不同尺寸、形状和组态的组元所组成的显微组织的三维特征的测量与表达，对于大多数实际情况，却是相当简单的。电子设备能将图像进行快速又准确的求值，而根据统计与数学上合理推导所得到的体视学方程，可把二维图像所测得的数据转换为足够准确的有关三维几何形状的信息。一个新的科学分支已逐渐形成，F. N. Rhines为此还杜撰出“显微组织学”这一术语(Rhines，1986)。其目的是对材料的宏观和显微组织及其与处理过程的行为、性质以及使用功能的关系给出完全逼真的和统计可靠的描述。有许多别的术语用于这门科学及其部分，如体视学(Stereology)、数学形态学(Mathematical Morphology)、立体金相学(Stereometric Metallography)、定量显微术(Quantitative Microscopy)、定量形态学(Quatitative Morphology)、定量金相学(Quantitative Metallography)、显微组织定量分析(Quantitative Analysis of Microstructures)或定量图像分析(Quantitative Image Analysis)及其它。有些术语可以互换使用，有些术语具有更为特定的意义，下面将进一步定义(见15.2节)。

· p. 287 ·

许多领域的科学家对当前这门科学的发展作出了贡献。早在1848年，法国岩相学家，Delesse提出了确定岩石中矿物的体积分数的第一个定量的显微镜方法(Delesse，1848)，在上世纪末，著名英国金相学家Sorby(1886)测量了珠光体的片层间距。由DeHoff和Rhines(1968)所著的现代经典著作“定量显微术(Quantitative Microscopy)”的导言和Weibel(1980)所著的两卷专著“体视学方法(Stereological Methods)”，对早期的某些发展作了回顾。主要进程是本世纪初，将体积分数和晶粒度用于材料科学；30年代，第一次试图确定尺寸分布和其它更复杂的显微组织参数。50年代初，由此产生的动力导致了对体视学理论基础的实质上的完整阐述，并提供获得数据的实用仪器。有关立体金相学的第一

本书是用俄语出版的，大约20年后翻译成德文(Saltykov,1974)。1961年创建的国际体视学会把各领域的科学家聚集在一起，试图保持领域间和国际间合作的持续开展，事实上这种合作已经取得了极大成功。

从1960年起，定量显微组织分析方法和应用的综述文章发表于体视学会议文集，一些推荐的技术和仪器以一种高速度在增加。有时出现有关几何表征和实验方法的建议数目比定量显微术设法解决的科技问题数目还多。有些方法和仪器是非常有用的，而其它方法则是过时、繁锁的或者甚至简直是误导。对并不存在的问题不加鉴别地发表见解成为体视学用于实际的一个严重问题。

虽然手工方法占有其一席之地，但计算机技术的引人注目的发展对高级而复杂、价格又可接受的测量仪器应用于实际已经产生了很肯定的效果。业已说明适用于很多领域，有时这种应用是基于纯粹的描述，但常常主要用于把材料制造参数与材料性能、材料发展以及材料质量控制联系起来。

下面介绍和当今的材料科学有关的、用图像分析方法定量描述显微组织的原理。

15.2 定义、名称和标准

对于显微镜图像，可能要识别多种显微组织的特点，这与试样制备方法、显微镜技术的类型以及所用的放大倍数有关，显然也与所检验的材料有关。这里，我们的重点是晶体材料，并把所有均匀区(晶体、晶粒或颗粒)和所有对规则原子组态的偏离，也就是所有缺陷，定义为显微组织特点。一些作者(如Hornbogen，1973，1981，1984；Becker 等，1980；Lücke，1984；Hornbogen 和 Petzow，1991)曾试图对这些缺陷定义系统的分类，最有说服力的分类是点缺陷(空位、替代原子、间隙原子)、线缺陷(位错、晶粒边棱)、界面(孪晶界、小角和大角晶界、共格和非共格相界)和孔洞之间的维数差异。图15-1给出有序固溶体中可能出现的几种显微组织特点的二维(2D)示意描述。

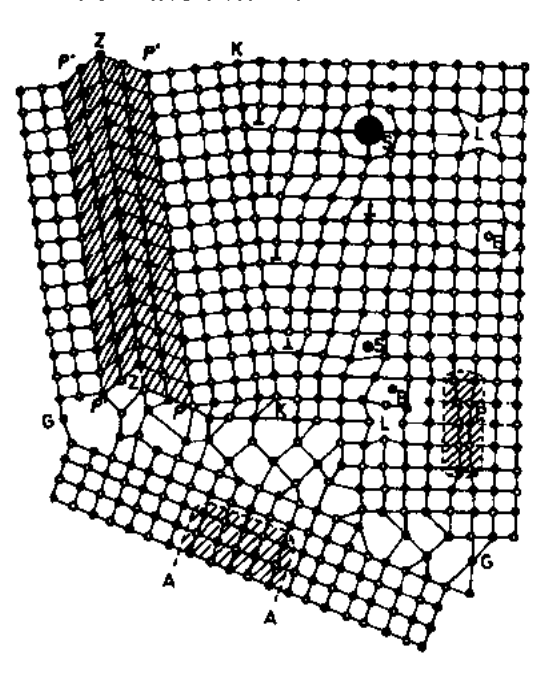


图15-1 有序替代式固溶体的显微组织特点的二维示意描述(Hornbogen 和 Petzow，1991)L：空位，B：间隙原子，S：替代原子，⊥：位错，A：反相畴界，Z：孪晶界；K：小角晶界，G：大角晶界，P：由偏析或剪切形成的共格相界(蒙 Stuttgart 的 Riederen-Verlay 博士允许)

· p.288 ·

实际材料中有众多的形状和组态，对所有这些单个的微观组织特点都作完全的定量描述是作不到的，而且总会产生大量多余的信息。实际上，关于显微组织的定量化有下列一些可能性：

1. **单元模型** 对实际显微组织的复杂性作概括，试图找出某种由规则小单元组成的

等效重复结构。最简单的形式是把球排列成像简单立方体那样的规则图形。这种操作符合一些过程如烧结、晶粒长大或塑性形变的分析模型所用的简化处理以及显微组织-性能关系的理论处理。正如Rhines(1986)所强调的,这种模型总的说来可能是一种误导,因为对尺寸、形状和空间组态方面的差异的根本识别都丢掉了。

2. 指纹法　自动仪器允许实验者根据某种任选量如周长、最大尺寸、面积等二维特点快速分类。只有当需要检测对预定标准的偏差时,才可能推荐这种操作。正如对人的鉴定所用的指纹法那样,尽管事实上完全不考虑显微组织组元如晶粒或颗粒的实际几何形状,但这种方法可以是可靠的。这种技术的现代形式包括傅里叶分析、分数维概念和数字化图像所采用的其它数学方法。

3. 数学形态学　这一概念已成为图像分析的一个单独分支(Serra,1982,1988),它以点集理论为基础,并具有对任何类型的图像一般都适用的优点。不利之处是提供的参数相当抽象,大部分参数是对二维几何形状而言的。为完成必要的图像转换,功能相当强的计算机或特殊设计的电子设备是必然要用的。

· p. 289 ·

4. 体视学　这一术语(意思是"空间知识")原本被定义为通过固体的二维截面或固体表面上的投影研究三维空间的方法(Underwood,1970)。后来,这一定义稍稍作了修改(Weibel,1980),不过仍然具有相同的基本目标,也就是根据二维图像所测得的数据以求得实际的且统计可靠的显微组织的三维(3D)描述。描述量涉及从普适参数(下面定义)到晶粒或颗粒的空间形状与尺寸分布的详细说明。

5. 三维测量　通过一系列截剖或立体(摄影)测量,可以直接估算三维几何形状。立体测量技术还适用于表征非二维界面如断口以及腐蚀或深浸蚀表面。

除了这些定量技术用于得到数字化信息外,半定量方法特别适用于质量控制,把显微组织的示意标准图或一组典型照片与显微镜图像进行比较。所得到的结果显然受到同指纹法一样的限制。对于非常确定的目的,上述每种方法都有其相应的优点,并在下面作更详细的讨论。一般说来,基于体视学方法比其他方法增添了许多对材料工艺和性能的了解,因此将优先考虑。

体视学方法已为国际标准化组织(ISO)所采用,例如ISO9042标准,描述了用一种点格子统计估算钢中组成物的体积分数的手工计点方法;美国测试与材料标准协会也用计点方法确定体积分数(ASTM562-83)和平均晶粒度(ASTM112-88),用自动图像分析方法确定钢和其它金属中的夹杂物含量(ASTM1245-88)以及双重晶粒度的表征(E1181-87)。其它的基于体视学的标准在实行或即将实行。这说明体视学方法的实际重要性在增加,取代了一些按照今天的标准来看精度不够的早期对比方法。

就名称和术语面言,图像分析和体视学的名称和符号比大多数学科可能更混乱,因为材料科学、几何学、矿物学、医学、特别是数学研究工作者已经引进了它们各自的术语和概念。最近,一种规范的体视学名称,代表国际体视学会已被提出(Exner,1987a)并被极力推荐用于科技文章。它是基于由DeHoff和Rhines(1968),Saltykov(1974),Underwood(1970)和Weibel(1980)等人原来完成的较早的名称体系,本文将要采用。下面给出一些规则和惯例,而本章开始对单个符号作了详细说明。

基本符号是:体积为V;弯曲、粗糙或平面表面以及空间界面的面积为S;投影或平面

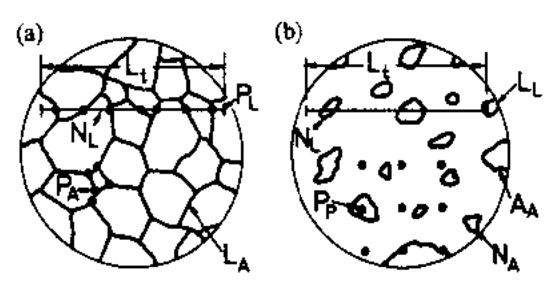


图 15-2 在单相和双相显微组织的金相磨面上由计数测量所得到的典型量值(Underwood,1975a)。L_t:测试线长度,N_L:与长度为 L_t 的测试线相交的晶粒数(a)或第二相颗粒数(b),P_L:与长度为 L_t 的测试线相交的晶界数,P_A:与测试区域相交的三重线的数目,L_A:晶界与测试区域的交线长度,L_L:第二相颗粒内的截距长度与测试线长度 L_t 的比值,A_A:第二相颗粒总的横截面积(交截面积)与测试面积的比值,P_P:落在第二相颗粒内的点数与总的测试点数的比值,N_A:与测试面积相交的第二相颗粒数(蒙 Stuttgart 的 Riederer-Verlag 博士允许)

截面的面积为 A;线的长度为 L;点数为 P;数目为 N。这些量的比值总是尽可能写成带下标的量。图 15-2 说明这些符号的某些典型组合及其意义。用下标 t 标明测试量。这样,N/L_t 被缩写成 N_L,其中 N 是与测试线相交的晶粒或第二相颗粒的数目,L_t 是测试线的长度,N_L 是用比值表示的单位长度测试上相交的特点数。用短横线标明平均值(例如 $\bar{L}$=平均线截距),投影量用撇标出(如 A'=颗粒的投影面积)。属于具体组成物(如一个具体相)的特点和量值用希腊字母下标或上标标出(如 $\bar{L}_\alpha$ 是 α 相的平均线截距长度)或者用其他符号标出(如 S_V^{sp}=多孔状固体内实体/孔洞界面密度)。

· p. 290 ·

15.3 显微组织几何形状的基本普适量

用体视学方法描述显微组织的三维几何形状有两种方式。一种方式是测量大量的二维特点(晶粒、颗粒、孔洞等),并找出把这些二维测量结果转换成具体特征(尺寸、形状、曲率等)的三维分布的方法(有关细节,见 15.4 节)。这种转换通常要求粗略的近似(例如,为了把二维的尺寸分布转换成三维的,假定是一种严格的球形)。常常是并不用这种分布所包含的信息,而宁愿取平均值。取平均对所用的变量是敏感的,因此颗粒尺寸的数量分布和体积分布有明显不同的平均值,从而导致平均颗粒尺寸有不同值。由 Rhines(1977a,1986)以及大多数其它著名的体视学者所倡导的第二种方式是根据在二维横截面上所做的计数测量,应用体视学方程导出一组普适参数,通过这些参数来描述显微组织,本节对第二种方式作概述。这些方程满足统计学的平均值法则,其适用性与普遍性是基于这样的事实,就是这些方程的推导不需要几何上的假设。对这些方程的有效性的唯一要求是被表征部分的整体性能要被包括在试样内。如果对该试样的描述合适的话,那么每一个普适参数对整个显微组织的特定几何特征都提供一种无偏估计。正如 Rhines(1986)所指出的,每一个普适参数都是(归一化后的)简单求和,并且不考虑形状、尺寸和组态的混合情况的话,可以用简单值表示而不涉及其它参数。这样,普适参数给出的是一种实际显微组织的三维几何形状的精确(尽管有限)描述。下面将要讨论的最有用的普适参数列于表 15-1。所有这些参数可以从二维图像得到的数据来计算,除了随机抽样外,不带任何假设。德国材料学会金相委员会[Deutsche Gesellschaft für Materiakunde (DGM)Committee for Metallography]在新近的汇编中用已有的例子对评价这些普适参数的严格步骤也作了评述(Exner1993)。15.4 节将讨论限于模型几何形状的少数其他普适参数和别的更复杂的描述量,以便知道形状或尺寸分布或同时知道二者以及只能通过三维测量(一系列截剖,用

于求透明或深浸蚀试样等的立体几何关系)才能给予评价的那些普适参数。

· p. 291 ·

表 15-1 根据二维横截面上的测量结果所求得的重要的普适参数

普适的三维特征[a]	显微组织举例	在横截面上测量的有关量[b]
体积密度,V_V	多相材料中各相的分数	面积分数,A_A;线(长度)分数,L_L;点分数,P_P
界面密度,S_V	晶界面积、不同相间的界面面积、孔洞表面积	线(长度)密度,L_A;与测试线的支点数,P_L
线(长度)密度,L_V	位错线、晶界边棱或三重相交线的长度	点密度,P_A
整体平均曲率,C_V	枝晶组织、孔洞网络或颗粒表面的曲率	(单位测试面积中)交点密度,N_A^c;(单位测试面积中)截面边界的凸出部分(+)和凹下部分(−)的切点密度,$T_A^+ - T_A^-$[d]
平均线尺寸,$\bar{L}$ 或平均线距离,$\bar{D}$	平均线晶粒度、平均颗粒尺寸或平均颗粒密度	线密度,L_A;与测试线的交点数,P_L^c
α相的邻接度,C^{α}	多相材料中与相同α相的其它晶粒共有的界面分数	由界面密度导出
α相和 j 相的近邻度,$C^{\alpha j}$	多相材料中α相和另一种 j 相共有的界面分数	由界面密度导出
线取向度,F_{lin},和平面取向度,F_{pl}	轧制、拉拔以及挤压材料中或定向铸造组织中有向界面和各向同性界面分数	与规则有向测试线的支点数,P_L(or)

[a] 下标 V 表示该量是对这种组织的单位体积而言

[b] 下标 A 和 L 分别表示该量是对横截面的单位面积或测试线的单位长度而言。下标 P 表示用于对点取样中测试点数目归一化

[c] 对于孤立的横截面而言

[d] 对于互连的横截面而言

[e] 对于不是三维填满的特点,必须知道体积密度,V_V;否则需做额外测量

· p. 292 ·

15.3.1 体积密度

值得注意的是为了提供一组完整的、有关最重要的显微组织特征也就是材料中所存在的各种相的相对量的体视学关系,花了大约一百年。这一组关系非常简单:

$$V_V = A_A = L_L = P_P \tag{15-1}$$

式中,V_V 是体积密度(单位体积中一种相的体积),A_A 是面积分数(单位测试面积中该相的总的截面积),L_L 是线分数(单位长度测试线上该相的总的截距长度)和 P_P 是点分数(落在该相内的点数被迭加在显微组织像上的点格子的总点数除)。第一个等式由 Delesse(1847、1848)于 1847 年导出,第二个等式由 Rosival 于后半世纪(1898)导出,第三个等式到本世纪 30 年代才导出(Thomson,1930;Glagolev,1933)。后来发表了更严格的证明,说明面积、线和点分数实际上是体积密度的无偏期望值(Hilliard 和 Cahn,1961,Weibel,1980)。

在实际工作中已经广泛应用方程(15-1)。因图像分析计算机的出现而早已过时的机械台是50年代设计的,但包括着标准(ASTM 标准 112-88,ISO 标准 9042)内容的实验方法的简要描述仍是有效的。对实验方法的统计结果曾作过分析。对实验误差的直接估算作过推导,表明利用关系式 $V_V=P_P$ 得到的点计数不仅最简单而且是最有效的方法。根据所用的总点数 P_t,可以估算标准差:

$$\Delta V_V = \sqrt{V_V(1 - V_V)/P_t} \tag{15-2}$$

实验结果,$V_V \pm 2\Delta V_V$,对于5%的误差概率来说是可靠的(也就是显著性水平为95%)。一定要记住,对于点计数,为了得到高的抽样率,所用的网格的点间距至少应该为最大相交尺寸的量级(Hilliard,1968a)。如果采用较小的间距(比如用电视摄像自动计数),对于给定的 P_t,其标准差就较大,而且方程(15-2)不适用。

有许多已发表的有关材料科学的例子,都测量过体积密度,并根据这些测量值得出了结论。不仅可以用体积密度的测量结果代替多相合金的化学成分分析,而且如果这些相的成分是已知的话,就可以对局部小区域完成体积密度测量,此外可以研究偏析、非均匀现象以及其它成分变化,有时精度相当好,甚至比微量化学分析的精度还高。例如,钢的渗碳层中碳的剖面分布就曾经通过测量珠光体和铁素体的体积分数与表面以下深度的函数关系以及由这两相的已知成分利用质量平衡计算来给予评价(Fishmeister,1972)。如果相的成分不知道,就像相图研究那样,可以用杠杆定律确定不变化区域的相成分,像 Aldinger (1969)对 Al-Cd-Cu-Zn 系所说明的那样(只需要四个试样就代表了不变化区域的四种成分范围)。通过应用杠杆定律和测量两种成分的 α 和 β 相的体积分数,体积密度测量还被用来修正 Al-Cu 二元相图中的 α 和 β 混合晶体的溶解度(Lindén,1972)。现代相图研究利用热力学方法和计算机计算,研究结果一定要用实验数据证实。令人吃惊的是,在相图研究中很少做体积密度测量,虽然这种测量的效率极高。对于钢的研究,一些其它的重要应用有,工具钢在热处理过程中初生碳化物的溶解和析出过程的定量评价(Rose 等,1969,Fischmeister 等,1986)和等温与连续冷却转变图的定量化(Lafond 和 Moliexe,1975;Hougardy,1978,1990)。对于质量控制,则是利用体积密度测量结果来评价钢的洁净度,其结果比视觉比较要可靠得多,因为应用现代图像分析技术在很短的时间内就能扫过很大的测试面积。

• p. 293 •

当把材料的性能与其显微组织联系起来,一些相(孔洞、非金属夹杂物、脆性或塑性颗粒等)的体积密度就是主要量。由实验确定出了所谓"混合定则",还在理论基础上对一些性能(大部分是双相材料的性能)作过预测。对于密度和饱和磁化,上述定则是直接成立的;但是对于其它性能,像弹性、热导率和电导率以及磁导率,则按照相的几何组态,推导出上下限。图 15-3 示意说明这种情况,而图 15-4 给出实际例子(Ondracek,1976,1982,1983)。正如下面要讨论的,在大多数情况下,其它显微组织参数都有重要影响(参看图15-3),而且因为工业用材料的成分只是在窄的范围内变化,所以从技术观点看,这种较难以捉摸的影响,通常就更为适合。

• p. 294 •

15.3.2 界面密度

通过精确测定由不同组元分开的界面(相界)面积或者由相同组元但点阵取向不同的

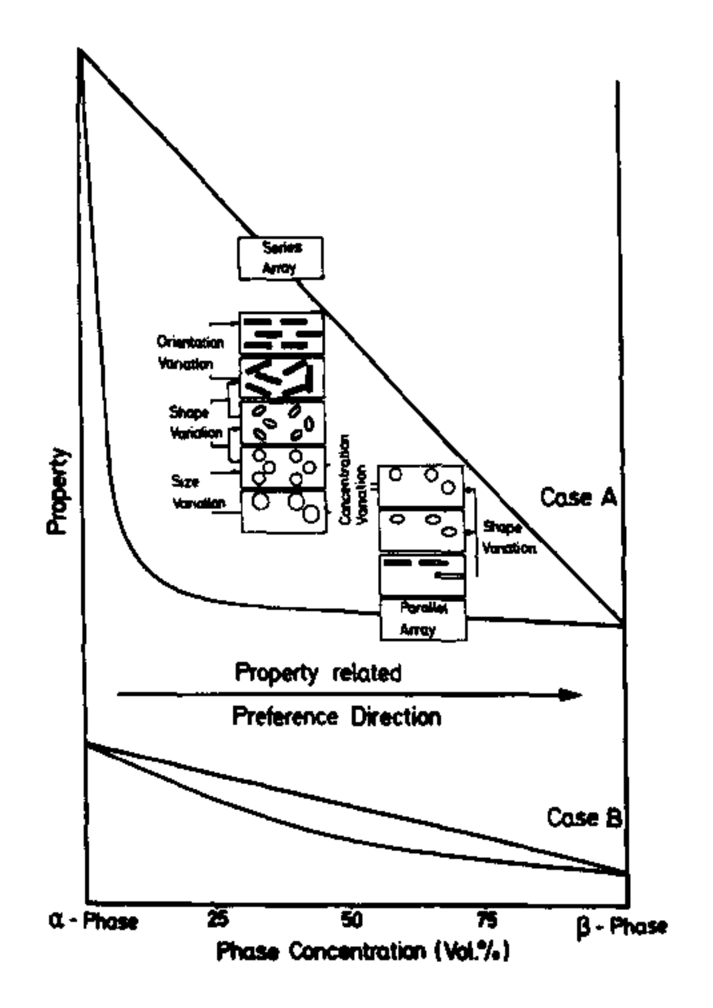


图 15-3 由双相组成的复合材料的整体性能(如电导率、热导率、弹性模量)与体积分数的关系，对于材料的单个性能，表现出较大差异(情况 A)和较小差别(情况 B)(Oudracek，1976，1983)

晶体分开的界面(晶界)面积，能够很好地定量描述显微组织组元的分散程度(分散性)。单位体积的界面面积是第二个重要的普适参数，根据二维测量结果可以对该参数进行评价，对于显微组织特点的形状和尺寸没有任何限制性假设。这一重要关系追溯到 1945 年(见 Saltykov，1974)，并从此曾作过几次推导(Smith 和 Guttman，1953，也可见 Ünderwood，1969，1970，1972c，Weibel，1980)。这一关系可被简化为

$$S_V = 2P_L \tag{15-3}$$

式中 S_V 是界面密度，也就是材料的单位体积内的界面面积，而 P_L 是测试线(直线或曲线)与相交面边界之间的(单位长度上)的交点数。对于一个二维的金相磨面，这种界面在显微镜图像中看成为一些线。

界面密度不仅本身是一个重要的量，而且也是其它相关参数的基础(见 15.3.5—15.3.7 节，Exner，1993)。如果我们把一个显微组织组元(α 相)的界面与该特定组元的体积联系起来，就得到一个所谓比界面面积(specific interface area)的量

$$S_V/V_V = 2P_L/P_P \tag{15-4}$$

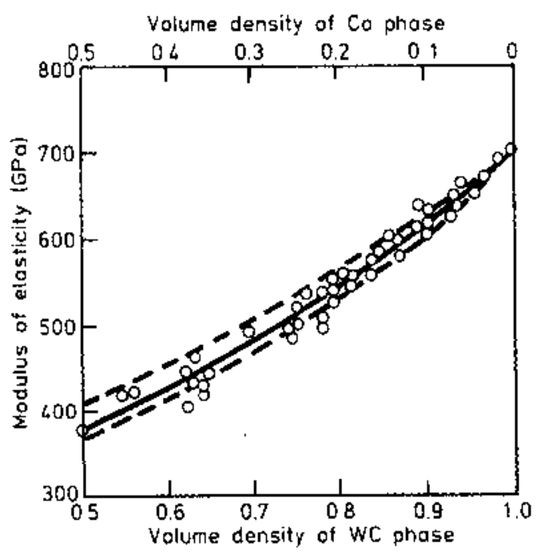


图 15-4 WC-Co 硬质合金的弹性模量 E 随合金韧性相(钴)和硬质相(碳化物)的体积密度的变化：----，Hashin 和 Shtrikman(1963)根据"混合定则"和 Sundströn(1973)用 FDM[有限差分方法(finite difference method)]计算求得的上下限；——，Fan 等人(1992)根据模型计算得到的；O，Fischmeister 和 Karlsson(1977)和 Fan 等人(1992)引证的 Paul(1960)、Jaensson 和 Sundströn(1972)以及其它人的测量数据

由下式：

$$\Delta S_V = y \cdot S_V \sqrt{P} \qquad (15\text{-}5)$$

可以估计标准差(Hilliard，1964)。式中 P 是边界与测试线的交点总数，y 是常数。另外，为了得到高的计数率并适合于方程(15-5)，测试线的间距应大于最大交截面的宽度，也就是不应该有或只有非常少的特点交截面被两条相邻的测试线相交。对于彼此相邻的晶粒来说，y 值约为 0.6；对于任意分散的颗粒来说，则为 2。范围值 $S_V \pm 2\Delta S_V$ 表征该结果的可靠度，相应的误差概率为 5%(显著性水平为 95%)。

• p. 295 •

对于各向同性的显微组织，测试线的位置是任意的。这也适用于非均匀显微组织，如果抽样和测试线位置误差都是无偏的话。对于有向组织，要用到一些附加规则。一般说来，抽样时取向是知道的。所取的截面一定要与该取向轴平行，而且一定要分别沿着和垂直该取向测出测试线/特点边界的交点数，P_{L1}和 P_{L2}。对于拉长的显微组织(线取向为沿着拉长的杆的方向)，求得界面密度为：

$$S_V = 2P_{L1} + \frac{\pi}{2}(P_{L2} - P_{L1}) = 1.57P_{L1} + 0.43P_{L2} \qquad (15\text{-}6)$$

在拉长方向上求出沿测试线的计数，得到 P_{L1}($P_{L1} < P_{L2}$)。对于轧板中的扁平显微组织(二维取向)(轧制过程中轧板宽度的影响很小而忽略)，界面密度为

$$S_V = P_{L1} + P_{L2} \qquad (15\text{-}7)$$

式中，P_{L1}是轧板厚度方向沿一条测试线的交点计数($P_{L1} > P_{L2}$)。

正如 15.3.6 节所讨论的，显微组织的取向度可用同样的数据定量地加以说明。

考虑到界面密度因应用范围很广而具有通用性，与所期望的相比，材料科学中界面密度的概念并不是很普遍的。看来令人惊奇的是，晶粒和颗粒的分散度更常见的是用某种平均尺寸参数来描述，通常这种方法是难以定义的。材料在处理过程中的显微组织变化，用界面密度作为控制参数，无疑能很好地从实验上加以监控并从理论上给予描述。

从粉末冶金找到一些应用表面密度的突出例子，孔洞/实体界面提供着烧结与粗化过程的驱动力，而且决定着最终产品的强度和其它性能。用界面密度的变化也能很好地把压实材料的粗化过程(晶粒与颗粒长大)定量化。例如，通过对平均晶粒直径和二维晶界曲率的模拟，曾研究过氧化铝晶粒长大与退火时间和温度、纯度以及 MgO 与其它掺杂剂的含量的函数关系，尽管事实上对于不规则晶粒形状很难确定平均直径，而且由于小面化，弯曲晶界常常是并不存在的。将理论预言和实验结果比较，变得任意而复杂。为了说明采用

界面密度的优点，Exner(1988)分析过包埋在掺有 MgO 的细晶氧化铝基体中的大个氧化铝(蓝宝石)晶体长大的结果(Kaysser 等，1987)。图 15-5 和 15-6 分别说明这种显微组织及分析结果。如果观察到细晶基体粗化的通常立方率关系被严格保持，那么大晶体晶界位移速率减小比预测的要更快，估计可能是由于化学成分的影响。

• p. 296 •

常常发现界面密度与性能有密切关系。图 15-7 和 15-8 给出了两个简单例子，即金属材料的硬度关于晶界密度的线性关系，该结果取自不同出处(也可参看 Rhines，1980，1986)和 WC-Co 硬质合金中磁粘结相的矫顽力关于碳化钨/粘结相(Co)的界面密度的线性关系(Fischmeister 和 Exner，1966)。对于这两种情况，这些关系的物理原理是清楚的；随着位错撞击障碍(这时为晶界)前能够自由运动的距离增加，硬度降低；而布洛赫壁(Bloch Walls)撞击内(或外)界面的移动减小时，矫顽力增加(更详细的讨论，参看 Grewe 等，1973；Rhines 与 Lemons，1984 的文章)。同样，屈服强度、阻尼能力、电子散射和许多其它的力学、电学和热学性能与界面密度直接有关。

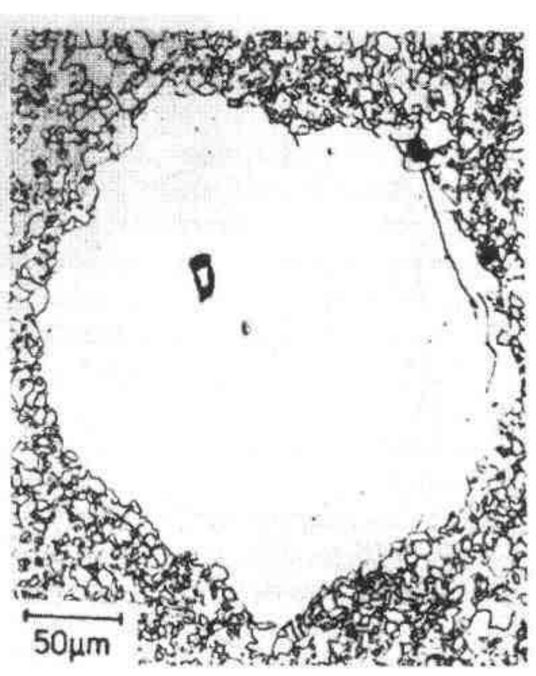


图 15-5　细晶氧化铝基体中的大个蓝宝石(Al_2O_3)单晶的光学显微镜照片(大个晶体是通过晶界消失而长大，因而系统的总界面能降低)。承蒙 Stuttgart 的 Max-Planck 金属研究所的 W. Kaysser 允许。

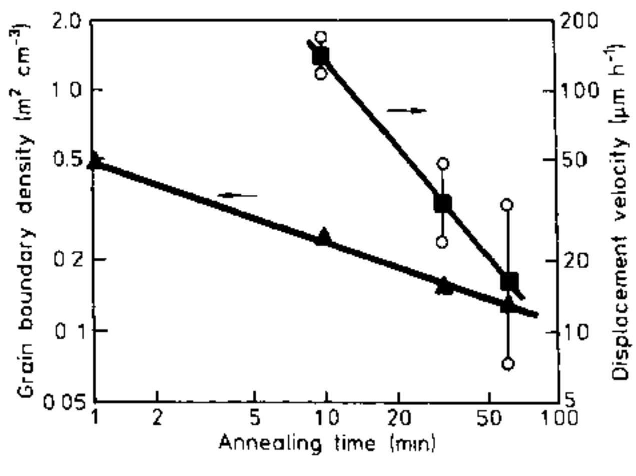


图 15-6　细晶氧化铝基体(▲)的晶界面积密度和图 15-5 所示的六角晶体的棱锥面具有最小和最大位移速率(○)时大个蓝宝石单晶(■)晶界位移速率关于退火时间的函数关系(依据 Exner，1988 的文章，数据取自 Sprissler，1982)

15.3.3　线密度

一维显微组织特点包括线缺陷(位错线)、晶界网络中的三重线、晶界与相界相交的二面交线以及至少作为一种近似的沿晶粒边棱的孔洞管道。单位体积内这些线的长度称为线密度，记为 L_V，可以通过计算穿过一个平面截面的点数，P_A，而明确地求得：

• p. 297 •

$$L_V = 2P_A \qquad (15\text{-}8)$$

为了确定位错密度而计算蚀坑数目时，无疑要用到方程(15-8)。虽然位错密度很高(上限为 $10^7 m \cdot cm^{-2}$)时对操作者有要求，但这种技术还是最

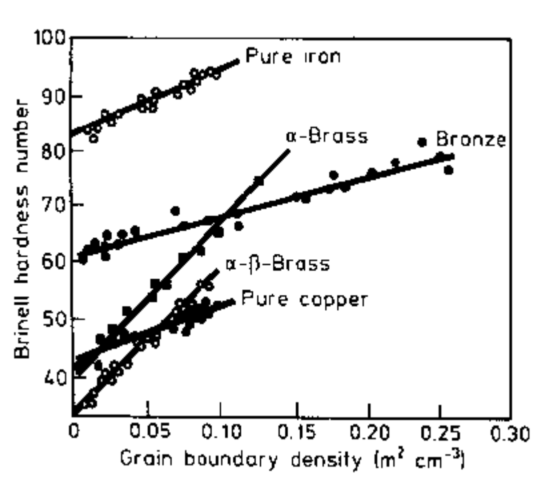


图 15-7 各种金属材料的硬度与晶界面积密度的函数关系（数据取自 Saltykov，1974；Rhines，1976，1980；Rhines 和 Lemons，1984）

有效的方法。另一方面，根据透射电镜照片可以对更高的密度 L_V 作出评价（见 15.7 节）。

晶粒边棱长度作为一种显微组织量，很少给予注意。考虑到广泛采用的 ASTM 晶粒度级别就是晶粒边棱长度的一种量度，上述情况是有讽刺意味的；正如 Fischmeister 和 Arzt（1981）所指出：对于一个晶界网络，因为只能三个晶粒才会聚于晶粒边棱（除去短寿命过渡情况），所以根据 Jeffries 等人（1916）、Jeffries（1918）的意见，晶粒度常常被记作晶粒截面平均面积（平均截面积）$\overline{A}$，与 L_V 成反比：

$$\overline{A}=\frac{1}{N_A}=\frac{4}{L_V} \qquad (15\text{-}9)$$

因此，ASTM 晶粒度级别与 L_V 的对数严格线性相关（而不是像人们可能直观上想象的那样，与晶粒体积相关！）。

• p. 298 •

对烧结球形铜粉过程中显微组织演变的分析，概括了方程（15-8）在表征界面交互作用方面的应用（Aigeltinger 和 Exner，1977）。测出晶界密度，S_V^{gb} 和实体/孔洞界面密度 S_V^{sp}。如果这两种界面随机相交，所预计的交线长度的密度为

$$L_V(\text{random})=\frac{\pi}{4}S_V^{gb}S_V^{sp} \qquad (15\text{-}10)$$

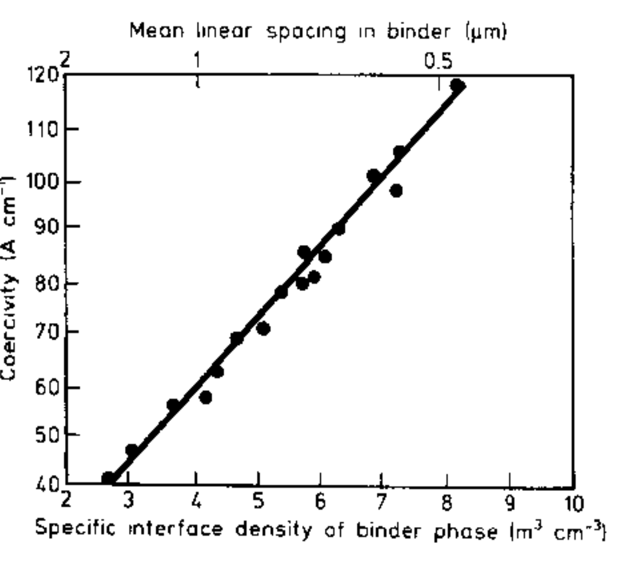


图 15-8 碳化钨-钴硬质合金的矫顽力（使磁化强度减小为零所需的磁场强度）与铁磁性钴相的比界面密度的函数关系（数据取自 Fischmeister 和 Exner，1966）

（Hilliard，1962a，Aigeltinger 和 Exner，1977）。图 15-9 中，将这一结果与根据方程（15-8）所测得的三重线（triple-line）密度进行比较。该图说明实际的线密度（实线表示）近似为根据随机相交计算所预计的结果的两倍。这一结果与粒子尺寸和烧结时间无关，而且表明两种界面的交互作用非常显著，并与整个烧结过程中局部平衡情况相对应。

15.3.4 平均曲率

曲率是粗化理论（coarsening theory）普遍采用的一个概念，但在显微组织的实验表征中很少见。虽然通过一系列截剖或立体几何测量才能对局部曲率及其分布作出评价（Fei-

joo 等人，1990)，但是三维的随机分布界面的整体平均曲率 C_V，则是一种普适参数，通过对平面截面的简单计数测量，这种参数可以被求得(DeHoff，1967；Cahn，1967)：

$$C_V = 2\pi N_A = \pi(T_A^+ - T_A^-) \quad (15\text{-}11)$$

式中，N_A 是对其曲率给予评价的那种相的交截面数目(单位测试面积)。如果没有可识别的交截面，就像在一个连续相中那样，用掠过线与该相轮廓的接触点数代替 N_A，该点数通过计算在该轮廓的凸起与凹下部分的切点数，T_A^+ 和 T_A^- 之差得到(显然，对于任何封闭区域，不管它的形状可能是什么样的，$T_A^+ - T_A^-$ 严格等于 2)。

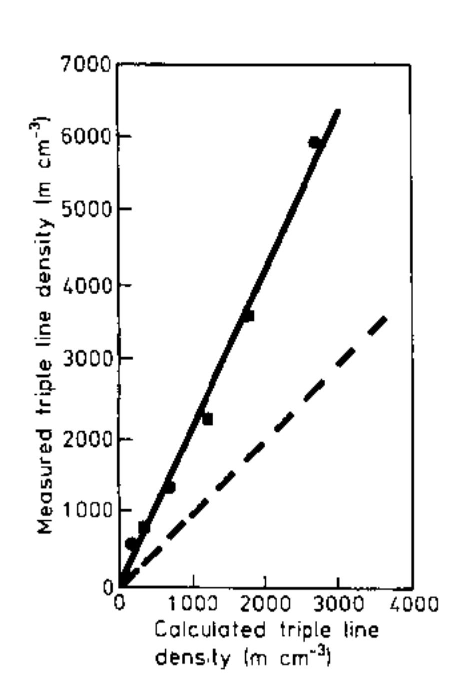


图 15-9　球形铜粉通入干氢在 1015℃烧结不同时间后所测量的和计算的三重线密度曲线：●颗粒尺寸为 45μm 和■粒子尺寸为 120μm(数据取自 Aigeltinger 和 Exner，1977)。过这些数据点的实线斜率近似为虚线的两倍，虚线代表了随机相交的期望值(斜率 1)

Florida 大学对于烧坯中的孔洞网络，曾广泛研究过整体平均曲率(例如，DeHoff 等，1972；Aigeltinger 和 DeHoff，1975；DeHoff 和 Aigeltinger，1975；Rhines，1977a，1980，1986，DeHoff，1979)。根据这些描述性研究得到的一个重要结果是，按照疏松以及孔洞/实体界面密度的可比值而论，对于不同的工艺路线，整体平均曲率明显不同。这一结果通过测量拓扑参数(见 15.4.1 节)得到证实，同时说明显微组织的演化过程不仅一定要通过密度测量，而且要通过几种显微组织量加以监控。在粗化动力学(coarsening kinetics)的实验研究方面，得到类似结果，用曲率的整体平均来检验各种粗化理论(DeHoff 和 Iswarahan，1982)并说明在特定情况下，粗化是以一种几何上完全确定的方式进行的(Rhines 和 Hernu，1977；Rhines，1986)。而且，曲率是 DeHoff 为描述显微组织变化的动力学面引发的概念中的一个组成部分，早在 1972 年就曾作过概述(DeHoff，1972a，1975)。这对于材料科学领域的其它学派所采用的整体平均曲率来说，看来正是时候。

• p. 299 •

15.3.5　尺寸和间距

在实际工作中，已经测量过大量的晶粒与颗粒尺寸以及间距。尺寸常常以某种"平均直径"的形式给出来，不管这可能指非球形显微组织特点，或者是某种其它的未能很好定义的量。这种习惯作法降低了其它重要结果的价值，或者至少使得与其它数据的定量比较不可能。

三维尺寸和间距可以按各种方式简明分类。对于第一种方法，它适用于形状简单且均匀的颗粒情况，体视学模型能对尺寸分布作出评价，并给出完全确定的平均值(见 15.4.3 节)。如果有关分布类型的信息是可用的或者假定几何模型对颗粒组态是适合的，那么对于颗粒间距，同样是正确的(见 15.4.4 节)。其次，可以利用特殊方法(连续截剖、立体几何

测量、萃取复型)直接求得尺寸和间距分布。第三,可利用体视学方法求得特定的平均值(如"星体积",见15.5.1节)。

在这些方法中,用分别测量颗粒内部的或者外部的界面间的平均直线距离所定义的尺寸和间距,不仅是最简单又最有效的参数,而且关于材料科学的应用,也是最有意义的参数。对于单相材料,平均线晶粒度按下式定义:

$$\bar{L} = \frac{1}{N}\sum l = \frac{L_t}{N} = \frac{1}{N_L} = \frac{1}{P_L} \tag{15-12}$$

式中,$\sum l$ 是所有截距之和,与测试线的总长 L_t 对应;N 是与长度为 L_t 的测试线相交的晶粒数;N_L 和 P_L 分别是单位长测试线上相交的晶粒和晶界的数目。与方程(15-3)比较,平均线晶粒度(以前称为Heyn晶粒度)的基本定义就变得显而易见:

$$\bar{L} = \frac{2}{S_V} \tag{15-13}$$

该式适用于各向同性晶粒组织,与尺寸分布和晶粒形状无关。$\bar{L}$ 的标准差由通常的统计方程给出

$$\Delta\bar{L} = \sqrt{\frac{\sum \bar{L}_i^2 - (\sum \bar{L})_i^2/n}{n(n-1)}} \tag{15-14}$$

式中,$\bar{L}_i$ 是对相同材料(或样品)n 次独立测量得到的平均线截距的单个值。

• p. 300 •

$\bar{L} \pm 2\Delta\bar{L}$ 项表示误差概率为5%的或者显著性水平为95%的区间。[事实上,方程(15-14)可作修改,以便估计下面描述的所有其它参数的标准差;例如在Exner和Hougardy(1988)的文章中,可以找到估计这种误差的实际统计方法的讨论。]标准步骤如Snyder-Graff方法(Snyder和Graff,1938)以及国家或国际标准所描述的方法(例如ASTM标准112-88)都是采用规定测试长度 L_t 的直线,而与晶粒度无关。为了达到所要求的精度一定要按规定的截距数(或者相应地,按规定的晶界/测试线的交点数)抽样。如果采用固定长度的测试线,显然就不是这种情况。因此,应该按照达到所要求的数目 N 这样的方式来调整测试长度。顺便应该指出的是,对于有向显微组织,应该应用方程(15-6)和(15-7)来指定平均线截距(连同取向度一起,在15.3.6节作详细说明)。

对于两相或多相材料中的孤立特点如弥散颗粒,根据简单计数 P_L 和 P_P,采用两种普适量 V_V 和 S_V 的组合来计算颗粒的平均线尺寸 $\bar{L}$ 和颗粒的平均线间距 $\bar{D}$

$$\bar{L} = \frac{\sum l}{N} = \frac{L_t V_V}{N} = \frac{V_V}{N_L} = \frac{4V_V}{S_V} = \frac{2P_P}{P_L} \tag{15-15}$$

和

$$\bar{D} = \frac{\sum d}{N} = \frac{L_t(1-V_V)}{N} = \frac{1-V_V}{N_L} = \frac{4(1-V_V)}{S_V} = \frac{2(1-P_P)}{P_L} \tag{15-16}$$

式中,l 和 d 分别是颗粒内和颗粒外的单个截距,N 是与长度为 L_t 的测试线相交的颗粒数。(注意:每个孤立颗粒的截面上的交点数与单位长测试线上相交的颗粒界面数的两倍相对应,也就是 $N_L=2P_L$。这与单相材料不同,单相材料为 $N_L=P_L$,见方程(15-12)。

重要的是认识到三个量 V_V、$\bar{L}$ 和 $\bar{D}$ 中只有两个是独立的(相应的事实是,只能做到有两个独立的计数测量值,也就是 P_P 和 N_L)。测试线通常采用平行直线。对于各向同性组

织，它们的取向（以及通过试样的横截面取向）是任意的。对于有向组织，可以对几个取向取平均，这时定量表征取向是可能的，而且确实是合适的（见 15.3.6 节）；当选择有关的体视学参数时，要仔细考虑这一点。

也可以定义别的间距（Underwood，1969，1970；Fischmeister，1972），像平均二维近邻距离（由 N_A 求得，单位测试面积上颗粒相交数）或平均三维近邻距离（然而，对于这个量，一定要测量拓扑量 N_V，15.4.1 讨论该量的限制）。一定要假定颗粒呈随机分布，以便得到别的简单关系中的数字常数。

最为有名的力学性能与显微组织间的关系中，有 Hall-Petch 关系（Hall，1951；Petch，1953）和 Orowan 关系（Orowan，1948）。用相当简单的描述位错和晶界或位错和颗粒间的交互作用（见本丛书第 6 卷第 2，7 章），得到金属屈服点和晶粒度的关系为

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_1 \overline{L}^{-0.5} \tag{15-17}$$

以及金属屈服点和颗粒间距的关系为

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_2 \overline{D}^{-n} \tag{15-18}$$

• p. 301 •

根据 Orowan 结果，$n=1$；根据 Liu 和 Gurland 结果（1968），$n=0.5$；而且式中 σ_0 为单晶体的屈服强度，σ_y 是多晶或颗粒增强材料的屈服强度，k_1 和 k_2 是材料常数。这些方程反复为实验所证实（早期工作的综述文章，见 Fischmeister，1972 文章和本丛书第 6 卷第 2，7 章），而且尽管理论基础不成熟，但一般说来还是能接受的。Gurland 及其合作者（Liu 和 Gurland，1968；Gurland，1972；Anand 和 Gurland，1976）提供了特别令人信服的例证，如图 15-10 所示。然而，正如后来的推导所说明的，尺寸和间距分布有显著影响（Kühmeyer，1978；Gokhale 和 Rhines，1983）（见 15.9.2 节）。

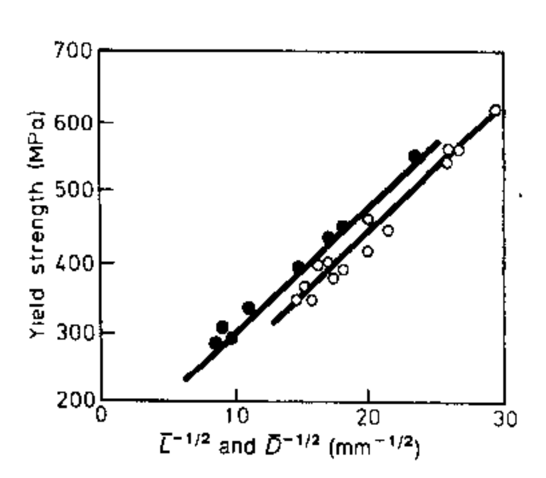


图 15-10 低合金钢屈服强度与平均线晶粒度 $\overline{L}$（●）和平均线间距 $\overline{D}$（○）的函数关系，数据取自 Liu 和 Gurland（1968）与 Anand 和 Gurland（1976）。这些直线关系与含 0.49wt.%C 的钢关于 $\overline{L}$ 的 Hall-Petch 关系以及含 1.24wt.%C 的钢关于渗碳颗粒的 $\overline{D}$ 的 Orowan 关系相符合（Exner 和 Hougardy，1988）

这种简单方程对实验结果的普遍适用性，显然是由于这样的事实，因为基本上相似的生产过程，一种材料的显微组织显示出几何的自相似性，也就是除了标度因子外，显微组织组元的尺寸和形状的分布接近相同（见 15.5.2 节）。在这些情况下，显微组织几何形状的变化可以用一个标度变量也就是任选的尺寸参数来表征，即使其绝对意义是令人怀疑的。被实验所证实的显微组织与处理参数之间或者性能与显微组织之间的关系，对于定义了标度的任何其它参数同样是有效的。对这种经验关系的物理解释应该小心对待，而且要考虑所涉及的机制。例如，Hall-Petch 关系[方程(15-17)]以及 Orowan 关系[方程(15-18)]的基本原理是滑移面中运动位错的自由程。假如晶粒度分布形状和颗粒尺寸分布以及在空间的排列没有明显改变的话，那么平均

线晶粒度[方程(15-12)和(15-13)]与平均颗粒间距[方程(15-16)]确实分别就是 Hall-Petch 方程和 Orowan 方程的正确的显微组织参数。

有许多利用平均线截距(尺寸和间距)的其它例子,为材料科学提供了有关信息。例子之一是对 Al-Si 合金概括评价了铸件的局部冷却条件(Exner 和 Paul,1983)。已经发现可利用冷却速度的四次根与共晶硅颗粒的平均线间距的比值来确定复杂形状的铸件局部冷却速度并检验凝固过程中热流数值模拟的预测结果。

• p. 302 •

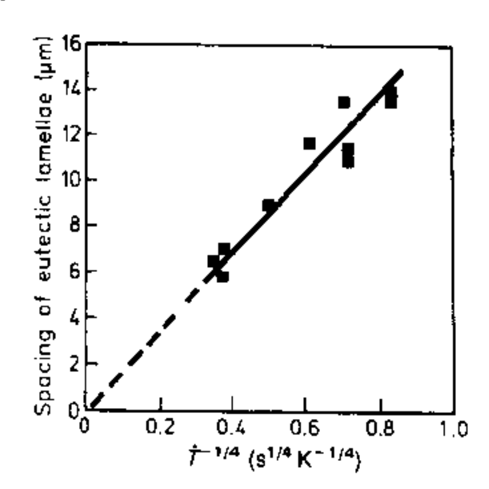


图 15-11 接近共晶成分的 Al-Si 合金共晶区内硅片层的平均线间距 D_l 与完全凝固后的冷却速度倒数的四次根 $\dot{T}^{-\frac{1}{4}}$的函数关系(数据取自 Paul 等,1982 和 Pompe,1993)

概括起来可以说,对于表征尺寸和间距,平均线截距应该是首选量。因为其定义明确,与显微组织(晶界密度和界面密度)的三维整体性能的关系简明以及实验评价容易。

15.3.6 取向

如果显微组织的特点不是呈各向同性分布,那么通常就有充分的理由要考虑这种情况。对于拉长的颗粒与晶粒,这一点特别正确,正如 Hilliard 所提到的(1972),对产生各向异性的颗粒形状负责的因素,也造成颗粒呈直线排列。这种呈直线排列不仅排除了随机取向的假设,而且事实上在许多情况下使分析大大简化。因此,用普适量表征取向,同时给出有关晶粒和颗粒重要形态的定量量度,即它们的延伸率。

这种普适量以界面密度为基础,通过计算显微组织界面与测试线的交点数测得该量,测试线要沿着系统选取的方向。正如 15.3.2 节简要讨论过的那样,存在着两种取向,即线取向,它与有向拉长的晶粒或颗粒对应;和面取向,它与扁平的晶粒或颗粒对应。生成这种显微组织可以通过定向凝固、成形过程如轧制、拉拔和压制、再结晶、外延及其它定向生长工艺以及处理过程中的外部影响如用磁场方法使磁性颗粒呈直线排列。

• p. 303 •

取向度通过区分界面的等轴部分和有向部分来定量化。假定根据有关工艺过程的知识(或者根据要抽样部分的外形)事先知道取向的类型和方向,就可以选取显微镜的检验截面使其包括该取向。然后,测量该方向上单位测试线的交点数 P_{L1}和垂直该方向的交点数 P_{L2}。取向度 F_{α}为有向部分的界面面积除以总的界面面积也就是有向的和等轴的界面面积总和:

$$F_{\alpha} = \frac{S_V(\text{oriented})}{S_V(\text{total})} \tag{15-19}$$

容易说明(例如 Underwood,1970;Saltykov,1974)界面的各向同性部分的密度(单位体积的各向同性面积)为

$$S_V(\text{isotropic}) = 2P_{L1} \tag{15-20}$$

线性有向组织中拉长特点的有向部分的密度为

$$S_V(\text{linear}) = \frac{\pi}{2}(P_{L1} - P_{L2}) \tag{15-21}$$

具有平面有向的显微组织中扁平特点的界面面积的有向部分为

$$S_V(\text{planar}) = P_{L1} - P_{L2} \tag{15-22}$$

这样，我们得到线取向度

$$F_{\text{lin}} = \frac{P_{L2} - P_{L1}}{P_{L2} + \left(\frac{4}{\pi} - 1\right)P_{L1}} \tag{15-23}$$

和平面取向度

$$F_{\text{pl}} = \frac{P_{L2} - P_{L1}}{P_{L2} + P_{L1}} \tag{15-24}$$

这些关系式同样可以用于空间填充晶粒、与体积分数无关的颗粒以及像孔洞网络那样的连续相。

实际上，用沿某取向的平均线截距 $\bar{L}_1$，与垂直该取向的平均线截距 $\bar{L}_2$ 之比表征该取向（或拉长）则更为简单，记作拉长因子 F_{el}。利用

$$F_{\text{el}} = \frac{\bar{L}_1}{\bar{L}_2} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{P_{L2}}{P_{L1}} \tag{15-25}$$

线取向度（$F_{\text{el}}>1$）写为

$$F_{\text{lin}} = \frac{F_{\text{el}} - 1}{F_{\text{el}} + \left(\frac{4}{\pi} - 1\right)} \tag{15-26}$$

和平面取向度（$F_{\text{el}}<1$）写为

$$F_{\text{pl}} = \frac{1 - F_{\text{el}}}{1 + F_{\text{el}}} \tag{15-27}$$

这些方程虽不曾被经常使用，但是除了其简单外，业已证明对于实际工作是非常有用的。一个最近的例子（Exner 和 Giess，1988）是对松散粉末压块和加压粉末压块在烧结过程中各向异性收缩的解释（也可参看 Exner，1979，a，b）。在这项工作中，实体/孔洞界面的有向部分对应于附加驱动力（也就是外加单轴压应力）方向，与各向同性的表面张力叠加，造成与轴向尺寸相比，径向尺寸有明显地改变（图 15-12）。粗糙堇青石型玻璃粉的单向压块中的疏松的二维取向很难通过视觉检查来发觉，因为孔洞截面的形状非常不规则（图 15-13）。这一结果说明除了显微图像的定性解释外，需要定量测量显微组织参数。

• p. 304 •

有向显微组织的典型应用是氧化物弥散强化（ODS）高温合金的优良的蠕变行为，这种合金具有通过定向再结晶而生成的拉长晶粒。要求"晶粒纵横比"要高，相应的拉长因子 $F_{\text{el}}>10$，而且这一点只能通过仔细控制热处理参数才能得到（Motsch 等人，1992）。典型的例子（例如 Pink 和 Partha，1989；Welsch 1992）是电灯钨丝的组织，同样原理对稳定高温下灯丝形状（不下垂钨）起作用。其它例子有，轧板或拉拔丝中存在着更常见的有向显微组织，对生产控制来说，评价取向度是一个敏感的监控手段。

15.3.7 邻接度与近邻度

对于由两种或更多相组成的显微组织，存在着一些不同的界面（以及三重线和四重

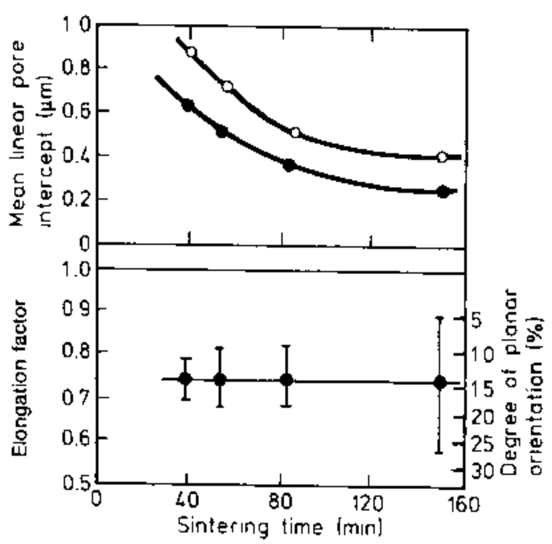


图 15-12 拉长因子 F_{el}和面有向度 F_{pl}(下图)以及与填充压模且施压的方向相平行(●)和相垂直(○)的平均线截距与粗糙堇青石玻璃粉压块的烧结时间的函数关系(取自 Exner 和 Giess,1988)

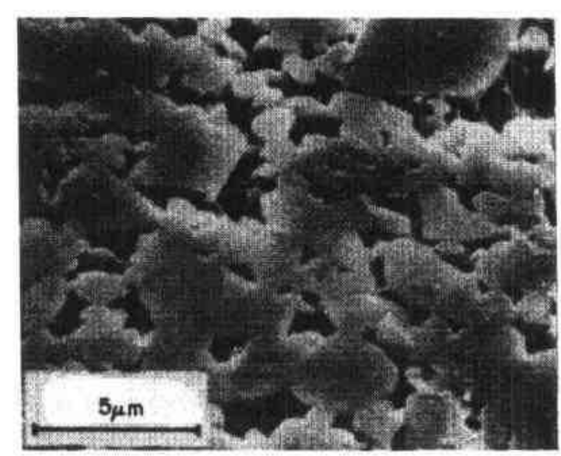


图 15-13 粗糙的堇青石型玻璃粉的烧结压块的扫描电镜照片(Exner 和 Giess,1988)

点,详细讨论见 DeHoff 1972a,1975)。可以用邻接度(Contiguity)表征相分布,定义为(两倍)晶界面积与(两倍)晶界面积加上界面面积之和的比值[骨架形成度(degree of skeleton formation)];对于涉及其它相的组态,表征相分布的量是一个相与另一个相共有的界面总量与(两倍)晶界面积加上这种相所有各种界面面积之和的比值[近邻度(degree of neighborship)]。通过计算测试线与截面上各种界面踪迹的交点数,容易得到这些比值。(注意:把晶界看作两倍界面,因为它们每一个都属于两个晶粒。)

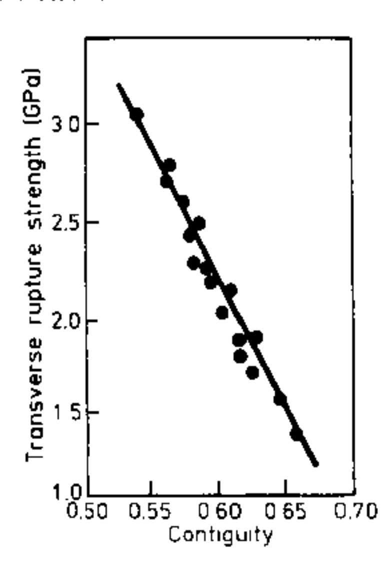


图 15-14 碳化钨-钴硬质合金横向断裂强度与碳化物相的邻接度 C 的函数关系(Fischmeister,1972;数据取自 Gurland,1963)

对于有 k 个相的显微组织,由下式我们得到 α 相的邻接度:

$$C^{\alpha} = \frac{2S_V^{\alpha\alpha}}{2S_V^{\alpha\alpha} + \sum_{i=1}^{k} S_V^{\alpha i}} = \frac{P^{\alpha\alpha}}{N^{\alpha}} = \frac{P_L^{\alpha\alpha}}{N_L^{\alpha}} \tag{15-28}$$

式中,$S_V^{\alpha\alpha}$ 是晶界密度,$S_V^{\alpha i}$ 是这种相的各种界面密度。实验评价只需计算被任意长的线相交的晶界数 $P^{\alpha\alpha}$和晶粒数 N^{α}(或者被单位长测试线相交的 $P_L^{\alpha\alpha}$ 和 N_L^{α})。Gurland(1958,1966)定义了这种有用量并将其用于双相(WC/Co)硬质合金。把邻接度与横向断裂强度间的极好关系(图 15-14)解释为裂纹容易在脆性碳化钨相中扩展,也就是碳化物骨架越连续,更多的裂纹避开韧性的钴粘结区,因而使断裂能降低。然而,正如最近的定量断口观察所说明的(见 15.6 节),这种裂纹似乎更

偏爱韧性粘结区(Sigl 和 Exner,1987),从而给出了对于这种双相材料的断裂韧性的一种大为满意的模型(Sigl 和 Fischmeister,1988;Fischmeister 等人,1989)。

• p. 305 •

双相 α 和 j(显微组织中任意一种其它相)间的邻接度或近邻度由下式给出:

$$C^{\alpha j} = \frac{S_V^{\alpha j}}{\sum_{i=1}^{k} S_V^{\alpha i}} = \frac{P^{\alpha j}}{N^{\alpha}} = \frac{P_L^{\alpha j}}{N_L^{\alpha}} \tag{15-29}$$

式中,$S_V^{\alpha j}$ 是双相 α 和 j 间共有界面的面积密度;$P^{\alpha j}$是计算与 αj 踪迹横截的交点数。$P_L^{\alpha j}$ 和 N_L^{α} 分别是 αj 界面和 α 特点(晶粒或颗粒)的(单位长测试线上)交点数。在钢的制造和相变研究中,都可以发现材料科学的邻接度的应用,其中硬渣颗粒的包埋度就是感兴趣的问题(例如 Fischmeister,1972)。另一个突出的例子是关于矿石处理的,其中,富含金属组元的分离就和同其它相共有界面的总量有关,而且曾采用过复杂模型而不是简单参数 $C^{\alpha j}$处理这一问题(见 Warren,1987)。

15.4 复杂的三维特征

本范畴把种种更复杂的参数进行归类。由于一些原因使得这些参数的复杂性较高(这是与 15.3 节所讨论的普适参数比较而言的)。一个非常实际的原因就是一些三维参数根据二维图像的测量结果来评价(如两个拓扑性质的数,N_V 和闭合回路数 G_V,这两个量都是对单位体积而言的)。另一个更基本的理由是定义可能是复杂的。对于形状定量化来说,这一点特别正确。而且,空间量的计算可能需要一种"展开"方法(也就是根据对二维图像所测的分布结果逐步计算实际三维分布),这种方法涉及到数值的或分析的近似处理,而不是直接求得的。这些参数对某些特殊情况可能有用,因此在此讨论。

• p. 306 •

15.4.1 拓扑参数

Florida 大学的 Rhines 和 DeHoff 已给出了显微组织拓扑描述的细节(DeHoff 和 Rhines,1968;Aigeltinger 等人,1972;Aigeltinger 和 DeHoff,1975;也可见 Steele,1972;DeHoff 等人,1972;Aigeltinger 和 Exner,1972)。拓扑描述量与度量几何性质无关,也就是这些量与形状和尺寸无关。对于显微组织,能被描述的有两个重要的普适量,也就是数密度即单位体积内孤立特点的数目 N_V,和表征连通性的量,该量用叫做亏格的参数表示即单位体积内闭合回路的数目 G_V。这些参数描述显微组织组元在空间能被细分的程度(颗粒、孔洞、夹杂物数目)或者互连成带分支或结点的网络的程度,像烧结组织中的粗大疏松或烧结碳化物的粘结相。对于一个二维的金相磨面,显微组织特点常常表现为孤立的,尽管这些特点在三维中是相连的,并且决不能通过一个磨面就能明确地确定 N_V 和 G_V。必须采用系列截面,也就是通过顺次抛光或切片机切片,按小间隔制备平行磨面(见图 15-15 和 15.8.4 节),而且在相继的磨面之间一定要跟踪每次相截的踪迹。N_V 只能从两个平行的磨面得到,所取的间隔 H 要比三维特点的高度要小。只对有特点的那样一些磨面计数,使得在别的磨面内没有这些磨面的对应物。这样,就可以识别在两个磨面之间有一个端点

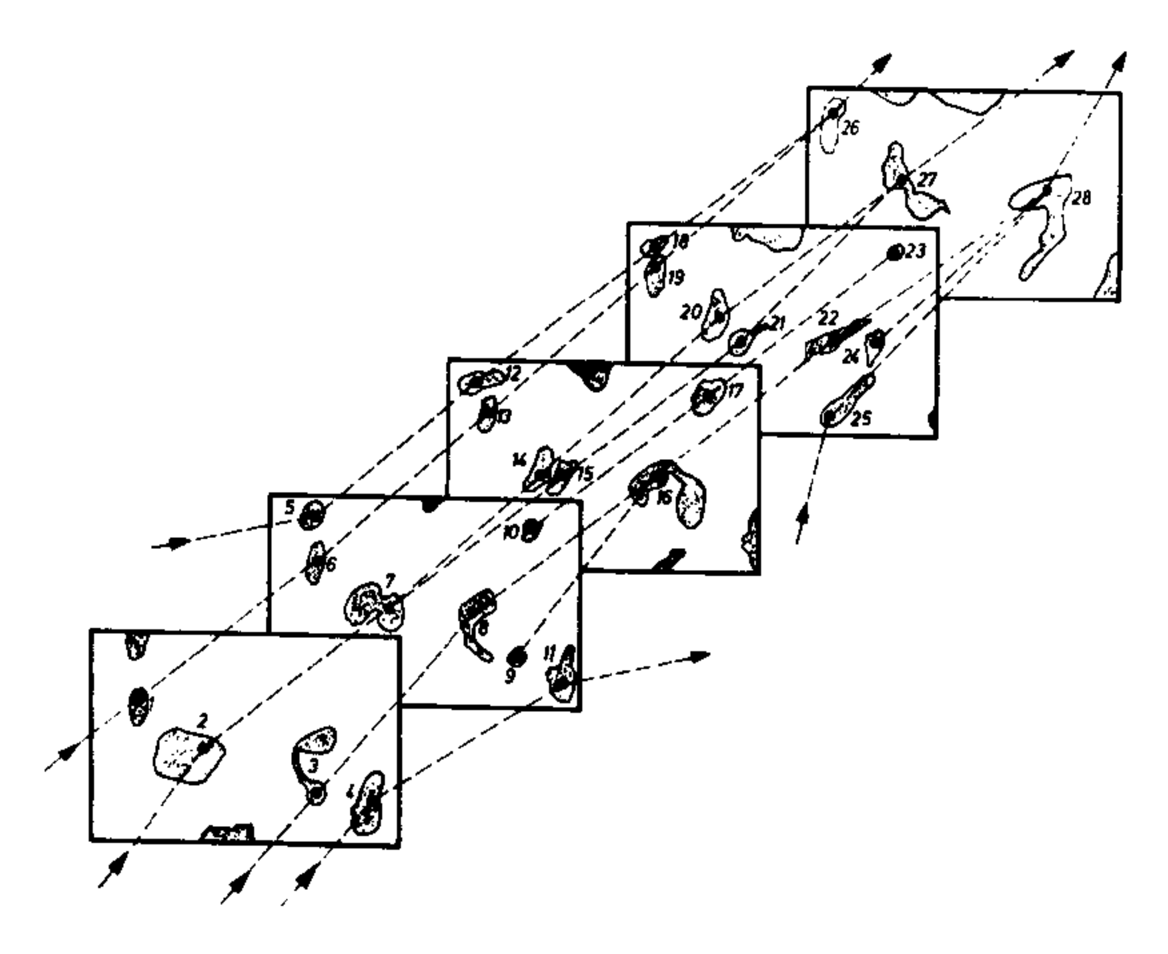


图 15-15 多孔陶瓷(烧结氧化铀)的一系列金相磨面。孔洞空间的带数字截面的连线表示一个孤立的孔洞(10—17—23)和一个闭合回路(7—14/15—20/21—27)。用这些信息可以评价拓扑量 N_V 和 G_V(Exner,1970)

的那些三维特点(如果只被下磨面相截,则上端点在二磨面之间或者只被上磨面相截,则下端点在二磨面之间)。测试体积由磨面内测量范围的面积 A 和二磨面间距离 H 给出。这样,我们得到

• p. 307 •

$$N_V = \frac{N}{A \cdot H} \tag{15-30}$$

式中,$N=(N_1+N_2)/2$,N_1 表示被磨面 1 相截但不被磨面 2 相截的特点数;N_2 表示被磨面 2 相截但不被磨面 1 相截的特点数。这一所谓"disector"原理只是最近才以一般形式被介绍(Sterio,1984)。假定遵守某种简单的计数规则能避免与有限尺寸磨面有关的边缘效应,该原理将给出 N_V 的无偏估计值(Sterio,1984;Gunderson,1986)。位于 Aarhus 的体视学研究实验室已经发展出确定颗粒数的所谓"nucleator"和"fractionator"的其它方法(Gunderson,1986,1988;Jensen 1991)。已经说明这些方法适用于生物学研究,但也可能适用于材料表征的一些特殊情况。15.4.3 节将讨论确定 N_V 的方法,这些方法取决于颗粒形状的确切有效的信息,虽然在实际工作中 N_V 属于有限值。注意:方程(15-30)的形式相当于把平均的 Ferret 直径和(单位面积内)平面与颗粒的交点数联系起来。例如,参看 De-

Hoff 和 Rhines(1968),Underwood(1969,1970,1972a,c)以及 Exner 和 Hougardy(1988)的文章。

尽管事实上 N_V 是最重要的几何参数之一(而且对于确定数值平均值如平均颗粒体积也是需要的),但是对于实际应用,这种根据平面磨面作评价一般说来还是太麻烦了。需要操作者要有耐心,因为全自动确定 N_1 和 N_2 是困难的。对于亏格 G_V 的评价同样麻烦,只有通过将一系列金相磨面连结在一起,才能得到显微组织组元闭合回路数或分支和结点数(如图 15-15 所示)。另一方面,如果能对透明薄切片的投影像例如透射电镜像的测量结果计数,那么 N_V 的确定就相当简单(见 15.7.2 节)。

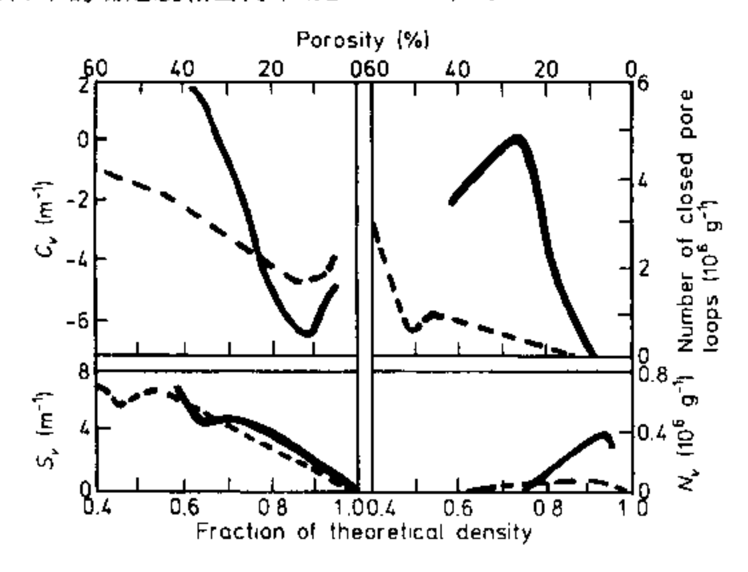


图 15-16 孔洞空间的拓扑性质(亏格 G_V 和数目 N_V)和度量性质(表面密度 S_V 和平均整体曲率 C_V)与疏松的函数关系,(——)球形铜粉,(---)电解铜粉,二者都经过 1000℃烧结[数据取自 Aigeltinger 和 Exner(1972),Aigeltinger 和 DeHoff(1975)的文章,又经 Exner 改编(1983)]

只有一些冶金研究工作曾对拓扑参数做过测量,图 15-16 给出了一个例子。显然,用 G_V 描述孔洞网络的连通性是合适的。该参数还可以和多孔体的渗透率联系起来(见图 15-17)。G_V 和渗透率呈现线性关系,其斜率随所研究粉末颗粒的形状面改变。

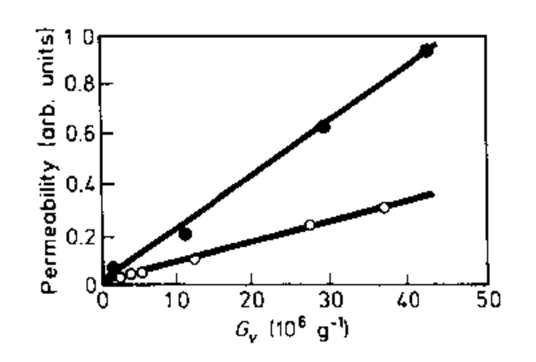


图 15-17 烧结铜的渗透率与拓扑连通性(亏格 G_V)的函数关系,原始粉末为电解的(●)和球形的(○)(Rhines(1977a,1986),蒙 Stuttgart 的 Riederer-Verlag 博士允许)

15.4.2 形状

通过给出物体的所有三维表面的坐标,就能规定形状;正如 D'Arcy W. Thompson 所讲:"如果我们知道在各个方向的物体的实际量或相对量,就可以确定该物体的形状。"

(Underwood,1970,p. 195)。为此,表面坐标都必须有效,这本身是不现实的。这会留给我们非常大量的数据,必须进行化简,优化成简单数。形状有很大变化的三维体如晶粒和大多数其他型式的显微组织特点的定量表征,严格说来,是一项尚未解决的艰难工作。显然,如果假定感兴趣的显微组织组元的所有特点具有相同形状(但尺寸不同),那么问题就变得相当简单。如果一种材料的实际情况就是如此,那么就会存在着一种支配性的物理原理来解释这种情况(例如,对于各向同性表面能情况,最小表面能导致形状为球形;而对于强烈的各向异性表面能情况,最小表面能导致形状为规则多面体)。然而,这种简单形状并不是空间填满的,至少对于任意尺寸分布情况就不是;正如 Cahn(1972)所说,即使是简单的冶金过程,符合实际的假设把我们带入复杂问题中,直到现在冶金学家用相当简单的假设面对这些复杂的问题……,我们不得不无视这些情况,用理想化来处理而不管这些特点和后果。因此,当采用理想化模型时,可以预料有许多误差。

· p. 308 ·

已经提出了表征二维和三维特点的许多参数[有关综述性文章见 Underwood,1970,1975b;Fischmeister 1974;Beddow 等人,1976;Tsubaki 和 Jimbo,1979;Beddow 和 Meloy,1980;Weibel,1980;Heinzer 等人,1984;Flook,1987;Exner 和 Hougardy,1988;Coster 和 Chermant,1989]。标准教科书和综述文章中所列的参数,没有一个适合实际应用的所有基本要求。这些要求是(Exner,1987b):(i)对形状的所有具体外观(拉长、变粗、粗糙度、对称性等)都敏感(ii)与其它的和形状不相干的几何性质(尺寸、尺寸分布、体积分数等)无关(iii)与转动或平移无关,以及最重要的是(iv)根据二维图像的测量结果的可实现性。

· p. 309 ·

有一些形状的特定外观能够用简单参数来描述。其中之一就是拉长,15.3.6 节讨论过。如果作一系列截剖,省略掉直接得到三维数据的立体几何方法或其它方法,只有两种一般可用的方法,这两种方法都不完全令人满意,虽然如此,但都可以用于实际,这就是粗略的体视学方法和指纹式方法。

在体视学方法中,应用普适参数的组合来表征对球形的偏离而不对引起这种偏离的外观作详细说明,也就是把各种形状外观组合成单一值。根据 DeHoff(1964)和 Fischmeister(1974)的结果(也可见 Exner 和 Hougardy 1988 文章),最有用的普适参数(或者相应的二维计数测量)的组合是

$$F = Z\frac{S_V}{C_V} = \frac{2}{\pi}Z\frac{P_L^2}{P_P N_A} \tag{15-31}$$

Z 包含了归一化因子,对于相同尺寸的球,使 F 为 1,面且使尺寸分布的头三个完整矩 $\boldsymbol{M}_1$,$\boldsymbol{M}_2$ 和 $\boldsymbol{M}_3$ 的组合为

$$Z = \frac{1}{3}\frac{\boldsymbol{M}_1\boldsymbol{M}_3}{\boldsymbol{M}_2^2} \tag{15-32}$$

$$\boldsymbol{M}_x = \int_{R=0}^{\infty} R^x f(R)\mathrm{d}R \tag{15-33}$$

式中,R 是三维特点的等效半径,$f(R)$是具有等效半径为 R 的特点的数值频率和 $x=1,2$ 或 3。

对于固定形状的尺寸分布,例如具有恒定对数标准差 s 的对数正态分布(在冶金试样

中常常观察到这种情况，见 15.4.3 节)，上式中 $M_1M_3/M_2^2=\exp s^2$，通过采用上述组合即用常数正常替代未知的尺寸分布矩，就能够对显微组织状态有关的形状变化，彼此进行定量比较。取 $Z=\frac{1}{3}$，就能够在等尺寸的球($F=1$)和实际显微组织特点之间进行比较。这样，应用具有 $Z=\frac{1}{3}$ 的 F 有可能是找出用来描述空间形状的单一数值的最有效方法。应该提到的是，对这种方法并没有限制，而且 F 对偏离球形度相当敏感。

描述形状的另一种方法是基于指纹法，也就是对于通过截剖三维特点所得到的二维特点，给予各种形状外观描述，并不试图对三维特点的实际形状进行评价。实际上最常用到的参数是基于特点截面的周长 L_P 与等面积圆的周长 a 进行简单比较。对于圆，归一化为 1，得到

$$f_l = \frac{4}{\pi}\frac{l^2}{a} \tag{15-34}$$

对大量颗粒求平均是通过取算术平均得到的。这种平均的实际意义是相当令人怀疑的，但其本身却很好地提供了形状比较。另一方面，F 的二维对应值 f，可以用公式表示，再把等尺寸的圆归一化为 1，得到圆度的偏差，由下式给出：

• p. 310 •

$$f = z\frac{P_L^2}{P_P N_A} \tag{15-35}$$

$$z = 4\pi\frac{m_1^2}{m_2} \tag{15-36}$$

式中，m_1 和 m_2 是二维截面积尺寸分布的一次矩和二次矩：

$$m_x = \int_{r=0}^{\infty} r^x f(r)\mathrm{d}r \tag{15-37}$$

式中 r 是圆截面半径，$f(r)$是半径为 r 的特点的数值频率(r 是特点截面的等面积圆的半径)。作为一种近似，又可使 Z 为常数以便将不同形状和尺寸的截面的二维形状进行比较。重要的是，这种二维量包含了与方程(15-31)所给的空间形状因子 F 相同的计数测量值的组合。

更有用的方法是采用单独描述各种形状外观参数。已经定义了一组包括惯性矩在内的基于简单的二维量而规定的拉长度、致密度、粗大性、波动性和对称性的参数(Schwarz，1980；Exner 和 Hougardy，1988)。用于计数测量的参数(Underwood，1975b)和由数学形态学定义的参数(Coster 和 Chermant，1989，见 15.5.1 节)被列在其它组。求平均值又成为一个主要问题。关于这样一些组二维形状指数对截面积进行分类并以一簇图的形式将结果画出，可能是追踪显微组织如烧结过程中的孔洞、热处理中的第二相颗

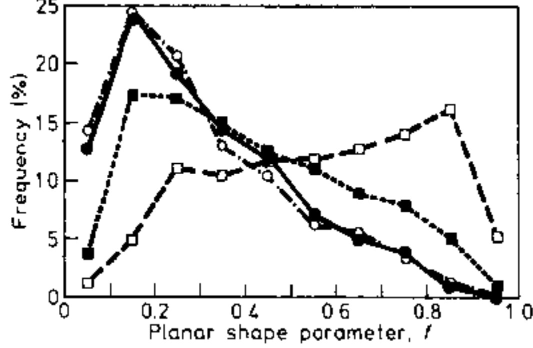


图 15-18　接近共晶成分的 Al-Si 合金随着 500℃下退火时间的增加，共晶硅二维形状参数分布[见方程(15-34)]的变化：●原如铸态，○15 分，■2 小时，□8 小时(Paul 等人，1982)，注意：高频部分从不规则形状移向较圆的形状

粒以及研磨过程中的粉末颗粒等的形状变化的最好形式。

作为应用简单的形状描述量的例子，图 15-18 说明 Al-Si 合金中共晶硅片层的二维形状参数变化与热处理的函数关系。根据这些测量结果，得到了这些合金的强度模型，说明硅颗粒关于纤维强化的效果与颗粒的拉长度有关(Paul 和 Exner，1990)。

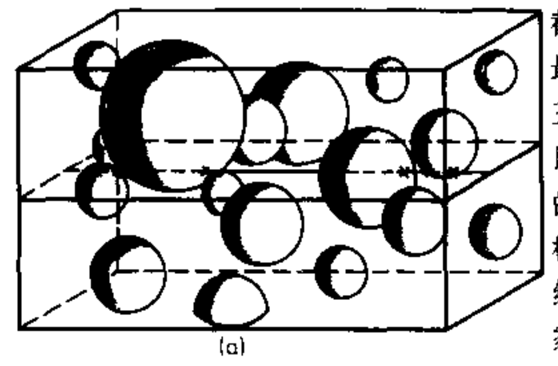
总结本节，一定要提到基于抽象的数学概念的形状描述。为了表征粉末颗粒的投影形状，曾普及过傅里叶分析和 Walsh 分析(Beddow 等人，1976；Beddow 和 Meloy，1980；Flook，1987)。作者认为，这一方法对交截面显然也是可用的，但尚未取得许多实际效果。对于材料科学特别感兴趣的是应用分形分析描述形状，将在 15.5.2 节作更详细的讨论。

• p. 311 •

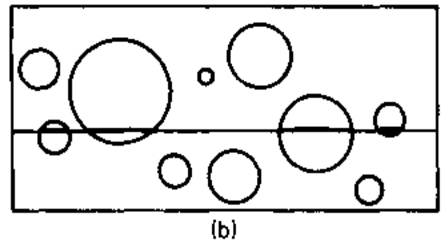
15.4.3 尺寸分布

因为形状的表征由于尺寸分布的叠加效应而含糊不清，所以根据二维或一维测量结果(截面积分布或线截距分布)得到的三维尺寸分布的体视学评价只有藉助限制性很强的假设才有可能。对于球形、椭球和立方体，简明的"展开"方法是适用的，这可追溯到 20 年代 Wicksell 的工作(Wicksell，1925，1926)。在有关体视学的权威著作(DeHoff 和 Rhines，1968；Underwood，1970；Saltykov，1974；Weibel，1980；Coster 和 Chermant，1989)中可以找到综述性文章，此外一些专门的讨论证明是实际工作中更有用的基础(Exner，1966，1972a；Simpson 和 standish，1977；Fischmeister 和 Arzt，1981；Evans 和 Gundersen，1989)。

特点截面的面积分布和截距的长度分布不同于真实的空间尺寸分布有两个理由(见图 15-19)：(i)截取面或测试线是在距中心的随机距离处碰到三维特点的，因面截面积或截距通常都比产生它们的特点的最大截面或最大尺寸要小；(ii)一个平面或一条直线碰到三维特点的概率分别与尺寸或投影面积成正比，因面对较小特点的抽样概率常常比较大的要小。这两种效应分别称为截断效应和抽样效应，并且藉助于统计的和几何上的考虑给予校正。许多领域的科学家们(如生物学家、几何学家、冶金学家、陶瓷专家、物理学家，当然还有数学家)用不同方法多次推导过有关球的基本方程(例如有关综述文章，见 Exner，1972a；Weibel，1980)。对于椭球体(Cruz-Orive，1976，1978)、立方体(Itoh，1970)和角状物(Scriven 和 Williams，1965；Miles，1987)的解也是适用的。



(a)



(b)

图 15-19 (a)基体中任意分布的球形颗粒和(b)这种基体的一个平面截面的示意图，根据示意图，可以测量截面圆直径和线截距长度。该截面与一个球相遇的概率和球的直径成正比(Exner，1972a)

所谓"西红柿沙拉问题"(tomato salad problem)已经成为解决次数最多且讨论最彻底的体视学话题。然而，看来这是一个并不存在的问题的一种体视学解(Hilliard，1972)。实际上，三维尺寸分布的重建面临两个主要问

题。首先，实际的显微组织特点很少具有推导中假定的简单形状。形状常常统计地或系统地随尺寸而改变，例如孔洞或晶粒形状就是这样。即使颗粒的平衡形状由于其倾向于采取惯析面的平衡构形而常常为球形或规则形状，这种构形与最小界面/体积比近似对应，但是在加工处理、碰撞以及塑性变形过程中，由于动力学效应通常观察到偏离平衡情况。其次，甚至对于理想情况，因展开方法(从二维转换为三维分布)的缘故使抽样误差被严重地扩大了，同时一定要做非常大量的测量，以便得到可靠的结果。因此，在有关的应用中，尺寸分布分析被局限于由精心设计的实验室实验所得到的样本。这种对实际工作适用范围很窄的情况，没有必要对冗长的推导、结果和转换方法在其它场合的应用作任何进一步讨论。当然，感兴趣的读者请参阅上面引证的综述文章。

• p. 312 •

除了把二维分布展开外，为了评价三维尺寸分布，还曾采用过其它实验技术。如果知道尺寸分布的形状或者对这种形状假定一个特定的函数，那么就可能存在着许多简化方式，这特别适合于对数正态分布(也就是尺寸对数的高斯分布，例如 Exner，1966)。

如果颗粒都具有一种已知的凸起形状并假定尺寸分布由两个参数所决定(如高斯分布、对数正态分布或泊松分布)，那么由三个普适参数，也就是体积密度、表面密度和平均整体曲率，刚好是三个简单的计数测量值，P_P、P_L 和 N_A(见 15.3 节)，通过计算头三个完整矩，$\boldsymbol{M}_0$，$\boldsymbol{M}_1$ 和 $\boldsymbol{M}_2$[见方程(15-33)]就能够唯一地表征这种尺寸分布。根据这三种矩，直接得到平均尺寸和尺寸分布的标准差。尽管事实上尺寸分析是相当容易的，但 20 多年前由 DeHoff(1965)，Bach(1965)和 Hilliard(1968)建议的三维尺寸分布或这种分布的矩的参数的直接估计还不曾被用于实际工作。因为为了估算真正的三维尺寸分布而提出的所有方法都以某种方式受到限制，同时看来没有实际解可以用于形状有变化且尺寸分布型式又未知的那些不规则特点的一般情况，所以在确定应该采取哪种测量和应该怎样对这些测量值作出解释之前，需要对所研究的问题尽可能详尽地加以规定。常常对二维尺寸分布给予评价，目的仅在于将其存贮于文件中。对于其它情况，其目的则是通过与实验数据比较来证实理论预言。

一个突出的例子是基体中颗粒长大(Ostwald 成熟现象)，对于颗粒长大，Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)理论及其修正(见本丛书第 5 卷第 4 章)给出了尺寸分布的特殊形式。就像对于高温合金中析出相所发现的那样(Hornbogen 和 Roth，1967)，与上述理论符合得相当好是一种例外情况。更常见的是，已经观察到明显的偏离，如烧结重金属中的液体相(Huppmann 和 Riegger，1977；Kaysser 等人 1982；Kaysser，1992)以及高温合金中 γ' 颗粒的粗化研究(Ardell，1970；也可见 Wagner 和 Kampmann，1991)。几乎所有的研究都发现尺寸分布大大宽化，这一事实用颗粒的直接相互作用来解释，也就是通过相遇颗粒的聚集或者通过因溶解与再析出而影响粗化的其它效应给予解释。如果根据二维数据计算出三维分布，这种比较具有上面提到的因展开方法使统计误差增加而不准确的缺点。如果把预测的三维分布转换成截面积的二维分布或者线截距分布就更好，无需引入任何额外假设，就能够避免这种问题。然后将这些理论结果与所测得的数据直接比较。对于 LSW 分布，已经对这种方法做过详细概括(Exner 和 Lukas，1971)，并且应用于液态镍和钴中碳化钒颗粒的粗化如图 15-20 所示，清楚说明统计试验结果与理论上的 LSW 分布是符合的(Exner 等人，1972；Exner，1973)。

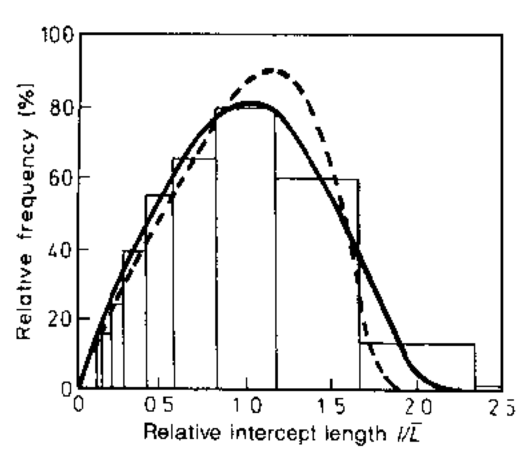


图 15-20　1500℃烧结过程中在液态镍基体中变粗大的碳化钒颗粒的尺寸分布。实验数据(直方图)和有关反应控制长大的 LSW 理论的预测结果(——)说明二者符号得非常好,而有关扩散控制长大的 LSW 预测结果(- -)则偏离明显(Exner,1973,1983a)

· p. 313 ·

在许多其它情况下,对于三维特点如粉末颗粒、复合材料中的颗粒、烧结材料中的孔洞、甚至金属和陶瓷的晶粒等的尺寸频率,对数正态分布是一种非常好的近似(例如 Exner,1972a;Rhines,1986)。除了体视学估算外,通过晶界化学浸蚀把铝合金晶粒分开的方法已做过晶粒体积分布的直接测量(Rhines 等人,1982;Rhines 和 Patterson,1982;也可见 Rhines,1986 文章)。在这些研究中,已经提供了不仅有晶粒重量(或者晶粒体积)的而且还有晶粒其它几何细节(每个晶粒的面、每个面的边棱)的对数正态分布的令人确信的证据(图 15-21)。对于颗粒,通过首先把基体浸蚀掉,接着采用完全确立了的颗粒分析技术,实现直接确定尺寸分布(Allen,1968)。用一种经典方法(Coulter 计数分析)测量特定材料也就

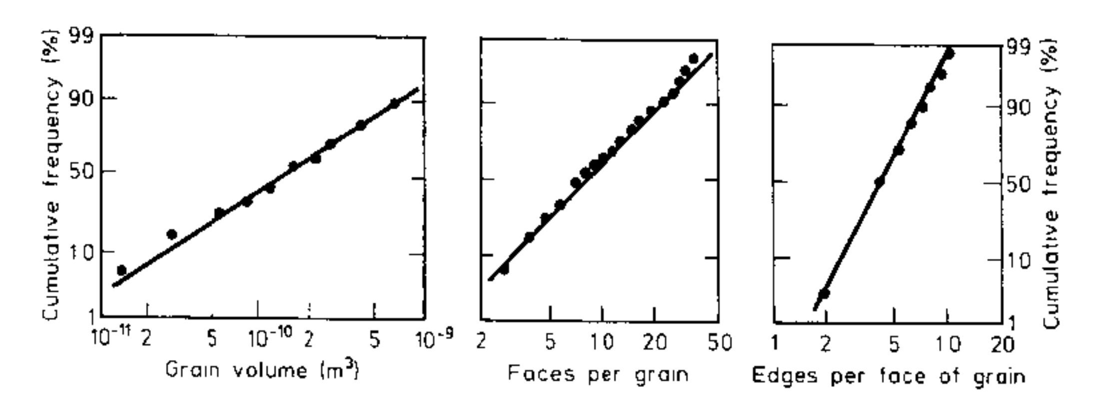


图 15-21　再结晶铝的晶粒体积、晶面数和晶粒边棱数的对数正态分布曲线
(Rhines 和 Patterson,1982;Rhines,1986)

是粉末中颗粒的尺寸分布,说明从含硅 4-12wt%的铝合金中提取的硅颗粒的体积分布是对数正态的,其标准差与成分、退火时间和退火温度有关(Rhines,1986)。对于其它材料像形变钛(Okazaki 和 Conrad,1972)和 WC-Co 烧结碳化物中碳化钨颗粒(Exner 和 Fischmeister,1966a,b)也发现了这种行为,而且大大方便了热处理过程中发生的几何变化的描述。根本原理,自相似性,在材料科学中有一些重要的推理,下面将作进一步讨论。这里必须强调的是,尺寸分布分析常常需要说明自相似性实际上是存在的;这时,尺寸分布(一维的、二维的或者三维的)是"稳态的",也就是它们的形状不变,如果关于平均尺寸归一化的话,对于不同处理,结果一致。

· p. 314 ·

15.4.4 组态

特点在空间的组态有几种情况，有些外观(取向和一种组元的特点的邻接度以及不同组元的邻接度也就是近邻度)在15.3.7节作了讨论。其它重要外观和均匀性、无序度和聚集性有关。对三维组态直接评价的方法是不可取的。采取各种途径，大多数是基于点分布(把这种点看作重心或对单个特点的位置而定义的某种其它点)。虽然这些点在空间的坐标原则上是能够测量的(例如用立体几何方法)，但是通常只有表征截面中的特点的相交部分的点坐标才是可以作用到的。因此，这一问题就化简为二维点集，以得到关于三维组态的指纹型信息。确实，下面描述的二维方法不仅对三维组态的变化是敏感的，而且也容易适合于三维点集。

对于材料科学的某些问题以及有关均匀性的工艺过程效率的表征问题，颗粒排列的无序度的定量说明以及因此的偏差都是重要的。最简单的方法是对一些子域中的点(特点)数计数，然后将这些数的标准差(对整个点密度归一化，N_A)与无序组态的标准差(通常由泊松点处理来确定)进行比较。如果该标准差处于泊松分布的标准差(由N_A的方根给出)的量级内，就认为该组态是无序的。如果较小，那么这种组态是规则的(接近理想规则性，用所有子域的点数不变表示)；而较大值则说明存在聚集性或另外型式的不均匀性。

同样，可以对近邻点(通常指最近邻，但有时为次近邻或者甚至更高次情况)的间隔(距离)的分布进行分析。用于点组态定量描述的统计试验和量值的系统遵从这种方法(Schwarz 和 Exner，1981，1983)。因为通过自动图像分析(例如采用15.5.1节描述的膨胀方法)容易对第一最近邻距离作出评价，所以能够容易地引入这种系统(有关根据泊松和布尔体系所建立的概率模型的综述文章，见 Coster 和 Chermant，1989 文章)。

• p. 315 •

新近推导出了两种数学上完全确定的方法，这就是协方差和双相关函数。对于察觉和表征点组态的规则性，这两种方法都特别适用。协方差分析为法国数学形态学学派所推崇(例如 Serra，1982；Coster 和 Chermant，1989)。它所基于的事实是，对于规则态和聚集态，按预定距离分开的两点所代表的相同组元的两个特点相碰的概率，以点间距函数的形式，表现出最大值和最小值；而对于理想无序态，这种概率随间距增加而不断减小。对于球形颗粒的烧结二维堆垛以及圆的非无序态的两种极端型式，所得到的协方差图示于图15-22。直到现在，协方差分析的应用被局限于典型显微组织如片层组织的少数情况的研究，而对于更现实情况的变化，这种分析表现得并不特别敏感。

作为点组态的变异度(variability)(不均匀度)的一种量度，双相关函数受到 Stoyan 及其合作者的强有力地推动(例如 Stoyan 等人，1987；Stoyan 和 Schnabel，1990；Stoyan，1991；Stoyan 和 Wiencek，1991；Hanisch 等人，1985)，并且这些作者在论证性研究中例如碳钢中 Fe_3C 颗粒组态、载体上银颗粒组态和氧化铝晶粒组态等的表征，已经采用过这种函数。虽然三维双相关函数与对平面截面所测得的该函数的二维对应量之间密切相关，但是这种关系并不能被定量地确定。因此，所测的双相关函数要与二维点模型如布尔体系或规则点阵所预测的结果进行比较。对这一方法作了修改后，已用于球的软心和硬心排列。根据有限的实际经验，尚不清楚是否双相关函数将取代早先的方法。为了表征几何组态的均匀性、聚集性、理想的或受到干扰的规则性、短程或长程有序以及其它状态，其通用性和

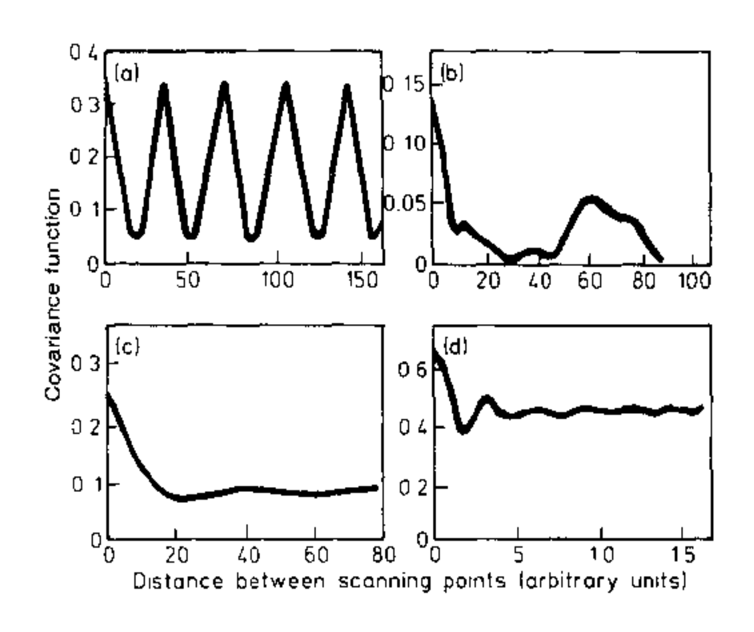


图 15-22 示意组态和实际显微组织的协方差图：(a)规则态(b)聚集态(c)900℃烧结 56h 球形铜颗粒剖面(d)片层状共晶(Coster 和 Chermant，1989)

数学严密性成为选择这种方法的一种很好基础(用 Patterson 函数对小角度 X 射线散射图的分析结果作比较，本丛书 2A 卷第 4 章作了描述)。

• p. 316 •

15.5 数学形态学和分形分析

在 15.3 节和 15.4 节中，描述过显微组织定量描述的方法，这些方法现在不仅应用最广，而且看来为材料科学问题的解决提供了目前最好的途径。已经得到了几种其它方法，下面讨论其中的两种：(i)数学形态学(对于以一种始终一致的方式描述二维几何形状，特别是对于改善图像分析技术来说，发现数学形态学作为一种一般概念因其相当重要而得到普遍应用。)和(ii)分形分析，这种方法最近已经用于材料的显微组织，因而相当频繁地说明这种当前流行数学的出现对现实世界问题的可实用性(或不可适用性)。

15.5.1 数学形态学

位于 Foutainebleau 的法国学派(形态数学中心)已经发展出适用于二元图像点集理论的各种概念。早期的文章和书籍曾对原理作过综述(例如 Matheron，1975a，b；Serra，1972，1982；Chermant 和 Coster，1987)，而 Serra(1988)和 Vincent(1992)总结了最近的进展。对于材料学家，可在 Coster 和 Chermant(1989)所著的内容丰富的书中找到最好的描述。

集合理论的数学严密性是很显著的，而且普遍有效的公式包括了作为特殊情况的二维图像的大多数可能的测量结果。因数学形态学的特殊语言慢慢地才被非数学家们所接受这一事实，使得表征显微组织的实际应用受到耽搁。寻求对实际问题解决办法的材料学

家对于应用这种复杂又抽象的概念(尽管严格)还是相当勉强的,从这些概念出发,他们要考虑的却是显微组织的最重要的特点。因此,从点集理论所得到的参数尚未被材料科学和工艺界所接受。即使到现在,就为硬件以及新近为控制自动图像分析仪的软件而提供的许多有用算法而言,数学形态学的知识也是有限的。然而,要想充分利用现代图像分析这一极好机会,对数学形态学原理的根本理解却是必不可少的。

• p. 317 •

在数学形态学中,图像用象素(象素点)表示,点集理论对象素是适用的。采用由一个、两个或更多象素点组成的所谓"结构单元",以一种始终一致的方式,修改二值(黑和白)灰度像。随后,把对于一个具体的图像变换所选的结构单元连同严格定义的指令一起用于每个象点,这种指令涉及这个象点和(或者)它周围的点应该怎样被计数或被修改。例如,如果结构单元是单个象素点,要问的问题是一个象点是具有数值1,因而属于感兴趣的象区(如颗粒横截面);还是具有数值0,因而落在这种象区之外。用这种方法,就能对面积分数作出评价。

有简单的也有型式复杂得多的种种图像变换。人所共知的操作是腐蚀和膨胀及其组

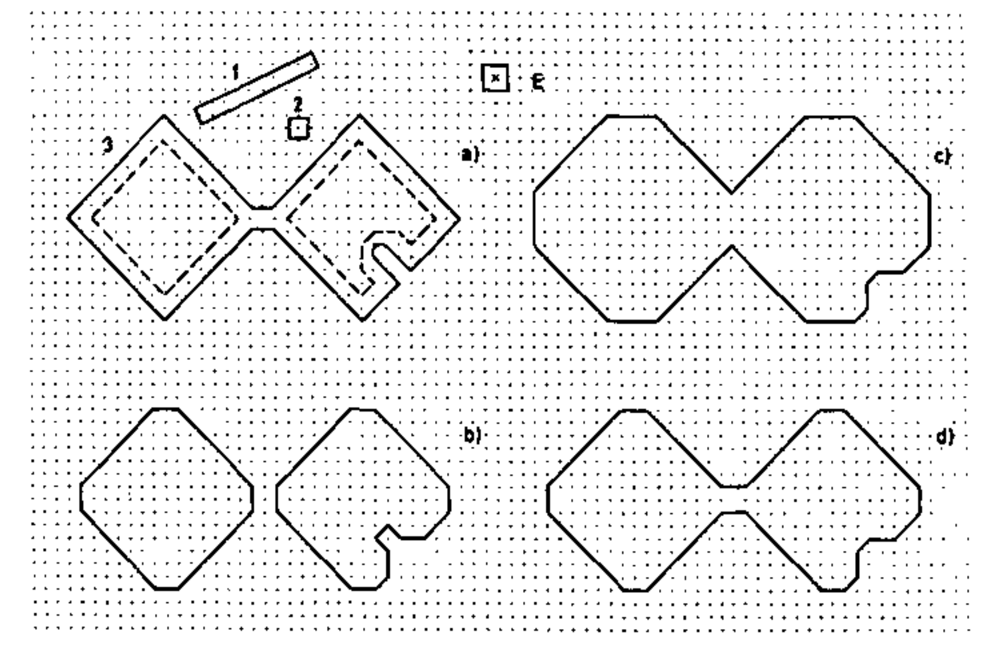


图 15-23 用腐蚀、膨胀及其组合方法修改二维图像(结构单元 E 是一个象素点)。(a)由实线勾画的三种示意特点通过沿着这些特点的边界取走一个象素点的方法而被腐蚀,给出腐蚀后图像(用虚线表示)。特点1和2现在已经消失。典型应用在于确定孤立的二维特点如孔洞横截面的大小;(b)把腐蚀后的图像按一个象素点膨胀,这近似地复原了特点3的原来大小,但把它分成两个孤立的特点。这种带有随后膨胀的腐蚀的应用被称为打开。典型应用在于把相接触的特点分开;(c)被打开的像再膨胀一个象素点,这时被分开的特点尺寸增加又长在一起。典型应用在于测量二维的近邻距离;(d)膨胀了的图像被腐蚀。这种膨胀再随后腐蚀的应用被称为关闭。典型应用是把丢失的部分复原和把孔封闭。四个连续的修改步聚(腐蚀—膨胀—膨胀—腐蚀)相当精确地把特点3的原来形状复原同时消除了特点1和2。这一全过程的典型应用在于图像的净化,这样能把噪声消除(Exner 和 Hougardy,1988)

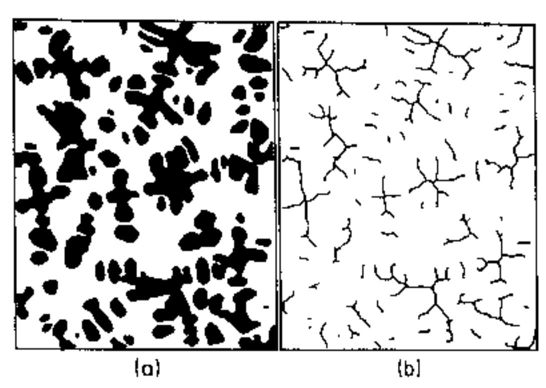


图 15-24 (a)一种铸造合金的枝晶显微组织的金相磨面的二值(黑和白)图像和(b)用形态图像修正方法得到的骨架。典型应用在于对各种二维特点的结点和分支计数

合也就是打开(腐蚀并伴有随后膨胀)和关闭(膨胀并伴有随后腐蚀)。图 15-23 示意说明这些操作对一个二值图像的结果。显然,这些方法是有用的。例如,根据连续腐蚀而消失的交点数能够直接读出二维特点的(如孔洞或颗粒的截面)尺寸分布,并通过重复膨胀得到二维最近邻分布。打开能被用于分析由小桥相连的单个截面积,而关闭可被用于将一些截面组合成聚集态。其它典型操作如"骨架化"、"流域变换"、"影响分析区"和协方差分析已经证明对于材料金相磨面的图像分析非常有用。作为一个例子,图 15-24 显示一种铸造合金枝晶截面的骨架。虽然只是二维的,但可以对分支和结点数目计数,而且根据这些数据可以对拓扑性质作出评价。

当一系列滤波操作单独地或以分步方式作用于已数值化的灰度像时,就能够通过消除假象、使模糊特点的边界锐化、增加衬度和减少冗余度等方法明显改善图像质量。随着高分辨图像存贮装置和高速计算机的出现,这些操作现在在现代图像分析计算机以及更新型号的电子显微镜中得到广泛应用。Coster 和 Chermant 已经对滤波操作的范围和效率以及与材料科学有关的数学形态学方法所得到的几何参数等的例子作过综述(1989)。

· p. 318 ·

尽管有一些例外,数学形态学方法还是可以用于表征二维的而不是三维的特点的。例外之一是所谓"星体积",它是在感兴趣的相内从每一点所能看到的体积的平均值。这种描述显微组织组元的平均尺寸的参数在 25 年前从体视学角度就给出了定义(Haas 等人,1967),但在材料科学中的应用却没有达到值得注意的程度。这给出了下述的凸状颗粒的体积矩的重要体视学方程(Haas 等人,1967;Miles,1983):

$$\overline{V^2}/\overline{V} = \frac{1}{3}\pi\,\overline{L^4} \tag{15-38}$$

颗粒的平均体积和平方体积的平均值,$\overline{V}$ 和 $\overline{V^2}$,从体积分布的一次矩和二次矩求得,而 $\overline{L^4}$ 从线截距分布的四次矩得到。如同许多其它的一些关系式一样,乍一看他们似乎非常有用,实际上在二维截面内可得到的量,$\overline{L^4}$,并不能测量到足够高的精度,因为不管是漏掉还是碰上单个的大的弦都可以由于包含了长度的高次方面使结果大大改变。这种限制也适用于由 Serra(1972,1982),Miles(1983)和 Coster 和 Chermant(1989)所建议的没有考虑实际含义的许多参数。

· p. 319 ·

把数学形态学的概念直接转换到三维的企图,由于事实是难以获得特点(或点集)边界的三维坐标而受到阻碍(见 15.6 节)。然而,最近已经原则上说明了三维数学形态学的可行性(Gratin 和 Meyer,1992)。

二维数学形态学提供许多有关二维图像几何细节的信息,这些图像与要分析的实际显微组织的三维几何形状并没有直接的(明确的)关系。这些信息由基于详尽的点集理论

的图像分析仪提供,涉及单个的二维特点的几何参数分布并给出一览表。应用现代计算机,这些几何描述量是容易得到的,比起15.3节所讨论的有关体视学普适性质的参数的评价,无需作更多的(或甚至较少)努力。由于这些理由,存在着一种危险,就是盲目利用形态学参数将会干扰有关该系统的实际显微组织几何形状的清晰思考。而且,有些结果难以解释,同时常常不适合于表示为了模仿材料物理过程和性质所需要的显微组织变化。

然而,尽管有这些限制,但是数学形态学作为一种补充概念或者说另一种概念,对于图像描述是很重要的,而且最常见的是以一种纯描述的方式已被用于大量材料。现在因正为自动图像分析仪提供这种手段且证明有效适用而得到普遍尝识[例如,见 Coster 和 Chermant(1989)的文章以及该文中的原始参考文献,也可见这些人以及其它法国作者最近在欧洲及其它国际性体视学会议所提交的工作]。就每一位单独的科学家真正力所能及的范围而言,这一技术完全有可能成为近十年来先导性图像分析方法之一(Vencent,1992)。

15.5.2 分形分析

显微组织可以表现为一种高度无序的,在某些极端情况下,达到接近混沌的状态,也就是不能用通常几何参数来合理描述(Hornbogen,1989)。对于重度变形材料如机械合金化材料、快冷材料如激光熔化表面以及以非常高的驱动力转变的相如马氏体组织,当然还有断口,都可以见到这方面的例子。在这种情况下,不可能像晶粒或颗粒那样概括显微组织特点。在已采用的描述这种复杂形状的大量方法中,没有一种像分形分析那样引起当前人们的很大注意。几乎没有一个涉及描述很复杂轮廓的领域不试图用分数维作为一种描述参量。在这大量例子中,有海岸线(Richardson,1961;Mandelbrot,1977;Russ,1990)、粉末颗粒(Flook,1978;Schwarz 和 Exner,1980;Kirk 和 Stachowiak,1991)、机加工表面(Russ,1991)、生物组织如蕨类(Barnsley,1988)、树(Mandelbrot,1978)或者肺气管和脑血管(Bassingthwaighte,1992)以及光谱数据图(Dore 等人,1992)。各种材料的断口就具有用分形分析方法进行最广泛研究的那种特点(例如 Coster 和 Dechanvres,1978;Mandelbrot 等人,1984;Banerji 和 Underwood,1985;Underwood 和 Banerji,1986,1987a.Stroeven,1992)。其它例子可在 Mandelbrot 的书(Mandelbrot,1977,1983),Barnsley(1988)和 Russ(1990)所著的书,Hornbogen(1989)写的有关分形分析在材料科学中应用的极好的综述文章以及 Russ(1992a)有关表征和模拟分形表面的最近的广泛综述中都可以找到。

· p. 320 ·

这一主要概念追溯到本世纪初(Von Koch,1906;Hausdorf,1919),但只是在非常晚的时候 Mandelbrot(1977,1983)发展了"自然界分形几何"的普遍概念。Hornbogen(1989)提出了有关金属显微组织的分形分析适用性的强有力的论点并断言分形分析将会增添对于理解显微组织的起源和完全确定无序的那种特殊类型材料的宏观性能的新的能力。Wright 和 Karlsson(1983a)持一种严格得多的观点,由于下述理由,作者也有同样的看法(例如 Exner 和 Fripan,1985)。对于真正分形行为的明确要求是在一个很宽的放大倍数范围内具有"自相似性"。(自相似性意思是只有尺度变化,而形状、组态、尺寸分布以及所有的其它非度量几何量保持不变。)材料显微组织的特别是断口的特点,通常并不是自相似的。正如下面要进一步讨论的,真正的分形行为尚未被在这些显微组织中或在粗糙表面上

所发现的那些特点确切地证实，特别是没有被断口证实。因此，所测的分维数（见下面）常常为任意数，对于显微组织几何（形状）的变化只有有限的敏感性。另一方面，分形分析使得有可能理解线长度和界面面积对测量过程中所用分辨率的依赖关系。当进行图像分析和解释图像分析的数据时，这方面情况是重要的。

根据欧几里德几何，线和界面分别具有长度和长度平方量纲。传统上，已经保证几何特点的长度和面积二者都是以唯一的数值给出，其精度只与测量方法的分散度有关。然而严格地说，只有直线和平面表面才有这种方式的行为。对于任意的曲线和非二维表面，所测得的长度或面积随测量装置的分辨率或者说随比例的增加而增加。这方面的著名例子是英国海岸线长度（Richardson，1961；Mandelbrot，1977；Russ，1990），这里所得到的值从某一小的任意数增加到几乎无穷大，前者是在小比例地图上测得的，后者是用一种放大装置沿着这种海岸线测量时得到的。

对于非常复杂的线和界面，一般观察到这种与分辨率有关的效应，而且通常用这种效应评价参数 D，分数维，它是按下面方式定义的：

$$D = 1 - \frac{\log L(\varepsilon) - \log L(\varepsilon_0)}{\log\varepsilon - \log\varepsilon_0} \tag{15-39}$$

式中，$L(\varepsilon)$和 $L(\varepsilon_0)$分别是按分辨率 ε 和 ε_0（也就是码尺长度）所测得的长度。上述方程通常写为

$$L(\varepsilon) = L(\varepsilon_0)\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{1-D} \tag{15-40}$$

• p. 321 •

容易看出当把用不同分辨率 ε 测得的长度 $L(\varepsilon)$画成 $\log L(\varepsilon)$与 $\log\varepsilon$ 曲线（Richardson 曲线）时，应该得到一条直线。该直线的斜率是 $1-D$。同样，由不同分辨率 ε 测得的界面面积 $S(\varepsilon)$的减少，由下式给出：

$$S(\varepsilon) = S(\varepsilon_0)\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{1-D} \tag{15-41}$$

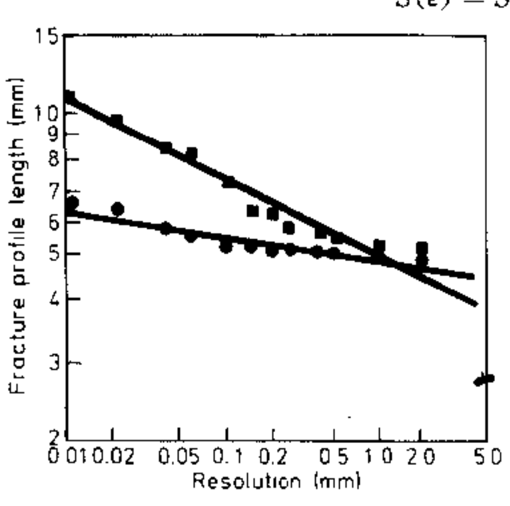


图 15-25　关于微合金化钢的慢冷(■)与快淬(●)试样断口，测得的剖面线长度 L 随分辨率 ε 的变化（用不变步长方法）（根据 Przerada 和 Bochenek1992 的结果）

几种实验方法都适用于测量长度与分辨率的函数关系（例如 Schwarz 和 Exner，1980；Wright 和 Karlsson，1983a；Hornbogen，1989；Russ，1990，1991，1992a），没有一个出现任何主要困难。界面与表面面积测量要困难得多，因为体视学方法是繁锁的（见 15.6 节）。曾应用不同尺寸的气体分子的吸附来确定硅胶和具有大的表面积的其它粉末的分数维（Farin 等人，1985，也可见 Hornbogen 1989 的文章）。

作为应用断口分形分析的一个典型例子，图 15-25 说明 Przerada 和 Bochenek（1992）得到的有关奥氏体化后以不同冷却速度淬火的微合金化钢的结果。采用改变步长从 10μm 到 2000μm（恒定步长法），沿着金相

切片的断口的一个给定的剖面轮廓，从断口上一点到另一点测量该轮廓长度。线性回归分析给出高的相关系数(0.97 和 0.94)，而且斜率明显不同，对于低的和高的冷却速度(14 和 68K·s^{-1})，相应的分数维(D)分别为 1.164 和 1.057。断裂韧性随冷却速度增加而增加，正如关于马氏体含量变化对这种钢所预料的那样。这一发现使得难以接受把 D 作为断裂行为的一种有效的指示量，因为人们会预料较高的断裂韧性是与较高的韧性有联系的。这个例子(以及其它几个例子)说明在这种经验基础上也就是不考虑所涉及的机制而确立显微组织-性能关系时，应该小心。

还要强调的是，断口一般并不是分形的。即使由 $\log L(\varepsilon)$ 与 $\log\varepsilon$ 曲线得到一条直线，这也并不意味着这种显微组织量在一个宽的分辨率范围内具有由自相似性规定的真正分形的性质。Hornbogen(1989)指出一些断口已被证明是自相似的，至少在有限的分辨率范围内是如此。但是，大多数研究在核对这种重要的必要条件时却失败了。

·p.322·

通常，只能在一个很窄的分辨率范围得到 Richardson 曲线的直线部分。对于 $\log L(\varepsilon)$ 与 $\log\varepsilon$ 曲线，通常发现为 S 形曲线或者是在一个较宽的分辨率范围内斜率有明显变化的曲线(Wright 和 Karlsson，1983a；Banerji 和 Underwood，1983；Chermant 和 Coster，1979，1983；Chermant 等人，1981；Banerji，1987；Underwood 和 Banerji，1987a)，几位作者已经建议采用 D 的经验值作为粗糙度的描述量，尽管事实是，显然并没有观察到自相似性，而且对于 $\log L(\varepsilon)$ 与 $\log\varepsilon$ 图，得到的是曲线。这种曲线的不同部分，给出不同的 D 值(称为多重分形)。对于脆性断裂，在分形图中发现一个或两个峰，其位置与平均晶粒度或胞状共晶组织的胞尺寸或片间距相对应。这种峰的解释是相当任意的，而且与分形分析的原来概念决不是一致的。

作为表面粗糙度或形状的表示量，D 的实用性有另一个肯定不利之处：其值对于显微组织的变化相当不敏感，而且为了得到可靠的结果，需要在很多个分辨率下作高精度的长度测量。

分形概念使得人们对于采用不同放大倍数时长度和面积(以及体积)的测量结果发生变化有了更好的定性理解(例如 Raumgartner 等人，1981)。这表明用显微镜方法测量形状不规则特点的长度和面积有一定难度，而且也为怎样将不同放大倍数下所得到的结果进行比较，提供了一种清晰的概念。不知道长度和面积的真实值的问题主要属于一种理论性质的问题，因为每一个单独的显微组织研究都有它自己的最佳分辨率反映着相关的几何形状(Wright 和 Karlsson，1983a)。当前的发展水平不论是对于分数维概念关于断口和其它非常不规则的显微组织特点的适用性，还是应用这种参数 D 监控显微组织变化和确定显微组织-性能关系的有效性都不能作出最终判断。对于所研究的任何问题，都应该把其它参数看成可供选择量或替代量，这些量对显微组织的小变化可能更敏感，对于解释可能困难更小，而且这些量可能更容易被测得。

15.6 非二维表面的定量估算

对于材料科学，有大量理由说明为什么需要有关不规则表面或界面的几何特征的定量信息。在断口学中可以找到一些典型的例子，其中韧窝的大小、深度和形状、断裂小刻面

的斜度和面积、颗粒、孪纹和微裂纹之间的距离以及裂纹通过的面积都可能是人们所关心的量。其它例子是磨损表面或者在成型或切削过程中形成的部件的表面。深浸蚀也可以产生不规则表面，如果制备合适的话，就能够得到有关内部界面几何形状的信息，成为透射技术的一种替代方法。

· p. 323 ·

一大批有关非二维表面的定量估算的文章都很有用，大部分涉及断口。几篇有关定量断口学的综述文章也都是有用的，例如包括 Underwood(1986,1989)和 Chermant 与 Coster(1979)所作的广泛评论以及由 Coster 和 Chermant(1983,1989)、Wright 和 Karlsson(1981,1983b)、Exner 和 Fripan(1985)、Underwood(1987)和 Underwood 与 Banerji(1987b)所作的有用评价。现在，把适用于非二维表面定量表征的技术用于材料科学的兴趣在增长，下面将对其中的一些技术作简要概述。

15.6.1 非二维表面的类型

图 15-26 说明根据 Elsoudani(1974)所建议的剖面轮廓而得到的表面的简单定性分类。显然第三维使情况变得相当复杂。在与该图所示剖面相垂直的方向上的轮廓可能属于相同类型，也可能属于不同类型，而实际上，任何组合都是可能的。例如，如果在一个方向上的所有轮廓线都是直线，就得到所谓的"直纹"面。再比如，机械加工后能观察到不规则的、阶梯状的或之字形的直纹面。在两个方向上的阶梯状轮廓得到棱柱面；而在两个方向上的之字形轮廓导致棱锥面。材料的断口和其它"自然"表面通常都是较不规则的，这里特别感兴趣的有两种情况，这就是完全任意表面和部分有向不规则表面。

根据 Wright 和 Karlsson 的意见(1983b)，完全随机性要求随机法向取向与空间表面元均匀分布的组合，也就是表面元关于所有空间方向的取向均匀分布(RNO 表面)。对于具有这种各向同性均匀随机分布的表面(IUR 表面)，根据投影像测量结果可以推导出为计算一些普适量所需要的体视学方程。Underwood(1986)已经发表了一个完整的表，包括了表面面积分数、单位表面积的特点数目和粗糙度参数(见下面)。直纹面是部分有向表面的最简单型式(完全有向表面为平面)。阶梯状直纹面或之字形面以及棱锥或三角形面都是部分有向表面的其它型式，通过小面式晶体生长或浸蚀、结晶断裂、机械加工或控制沉积，都可以在材料中生成这种表面。原则上，任何表面在分割面方向都是局部有向的(见图 15-26)。同样，曾说明断口是关于裂纹扩展方向而部分有向的，尽管宏观检查时，这一点通常并不明显(例如 Exner 和 Fripan,1985)。显然，这种普遍型式的不规则表面不仅与许多材料科学问题最密切相关，

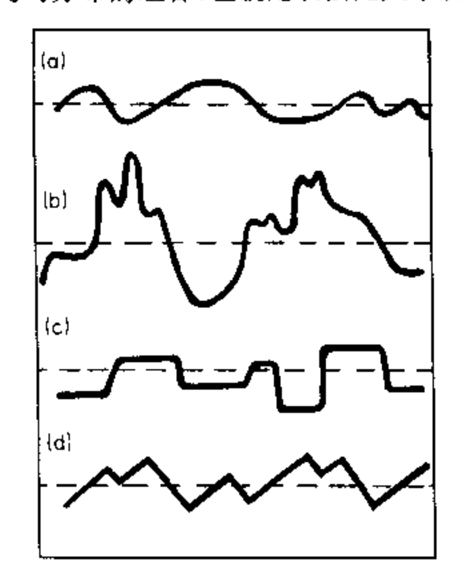


图 15-26 根据 Elsoudani(1974)意见所划分的表面轮廓的类型：(a)粗糙面(名义平面)；(b)粗糙面(任意曲面)；(c)规则阶梯面；(d)规则之字形面(实线表示断裂剖面，虚线表示分割面)

而且对于定量表征提出最难对付的挑战。

• p. 324 •

15.6.2 粗糙度

描述断口最广泛采用的参数是粗糙度。表面粗糙度 R_S 被定义为该表面的真实面积 S 除以投影面积 A'：

$$R_S = S/A' \tag{15-42}$$

通常按这样的方式选择投影方向，使其与最大投影面积一致，也就是相当于与分割面一致，即该平面沿着一般断裂方向(参看有关剖面轮廓图 15-26)。另一方面，选择投影方向使得与应力方向有关，例如和法向应力平行或者与引起断裂产生并扩展的切应力相垂直。不需要事先对所涉及的表面类型给出假设，不规则表面的真实表面积 S，只能用三维方法如立体几何与一系列截剖的方法或者通过采用特殊的仪器(见 15.8.3 节)来测量，并且依据分辨率只能达到有限的精度(见 15.5.2 节)。另一方面，通过测量在剖面轮廓的分割线上适当定位的两点之间轮廓线的长度或者在给定的投影距离上的轮廓线的长度，实验上能够容易地对该轮廓的线粗糙度作出评价[该轮廓通过沿着一条线追踪这一表面或者通过沿着上面定义的投影方向(或与投影方向成某一规定的角度)选择性截取该表面来得到]。线粗糙度 R_L 为

$$R_L = L/L' \tag{15-43}$$

式中，L 是轮廓线真实长度(但要注意，由于分辨率关系，不规则线的真实长度的测量是困难的(见 15.5.2 节)，而 L' 是该轮廓线投影长度。一种容易又直接的测量轮廓线长度的方法是采用数值化板(见 15.8.3 节)。原则上，R_L 随实验值不同能在 1 到无穷大之间变化；对于断口，已报告的实验值变化从稍大于 1 到 2.4(Underwood 和 Banerji，1987a)。

由于测量不规则表面的真实面积所涉及的困难，已经做过把 R_S 与 R_L 联系起来的尝试(例如 15.6.1 节所引证的综述性文章)。虽然不能得到普遍适用的定量关系式，但是对于某种特殊类型的表面，能够得到有关 R_S 与 R_L 的简单方程。显然，对于一个平面表面，R_S 与 R_L 都为 1。对于完全随机表面(IUR)，两个 R 值也都是一定值，即 $R_L=\frac{\pi}{2}$和 $R_S=2$。对于部分有向表面，把 R_S 与 R_L 联系起来的方程是基于抽样是受控制的。例如，对于直纹面：

$$R_S = R_L^P \tag{15-44}$$

式中，R_L^P 是轮廓线方向与生成直纹面的直线取向垂直时的线粗糙度。

• *p*. 325 •

如果，而且只有如果，以一种受控制的随机方式完成抽样也就是对所有空间角度按等权重抽样时，下述体视学方程成立(例如 Underwood，1986，1989)：

$$R_S = 4R_L/\pi \tag{15-45}$$

尽管常数值不同，但是方程(15-44)和(15-45)显然是一致的，因为 R_L 值随抽样方法不同而不同。如果是随机地而不是系统地抽样，那么方程(15-45)对直纹面成立。如果某些假设(IUR 表面、直纹面或其它特殊型式表面以及完全随机抽样)或者根据实验证据或者基于理论推理而被证明是正确的话，那么上述这些方程以及文章中(Underwood，1986)基于这

些假设所引证的其它方程才应该被应用。对于表面元非随机构造也就是部分有向表面的情况，已经发表了许多研究结果，试图把 R_S 表示为 R_L 的函数。计算机模拟、分析解和一些实验数据拟合等方法都在被利用（例如 Elsoudani，1978；Karlsson 和 Wright，1981；Wright 和 Karlsson，1983b；Coster 和 Chermant，1983；Underwood 和 Banerji，1983；1987a，b，进一步参考文献见 Underwood，1986，1987，1989 的文章）。比较说明这些方程符合得并不好，即使对于各种非重迭表面（随机的、阶梯状的、棱锥的、三角形的等），偏差达到 50%（Underwood，1986，1989）。正如 Underwood 和 Banerji（1987a）所说明的，只有一个方程完全处于方程（15-44）所给的上、下边界内，而且 $R_S=R_L$，也就是经验参数方程（Underwood，1989，1991；Gokhale 和 Underwood，1989，1990）：

$$R_S = 1 + 4(R_L^P - 1)/\pi \tag{15-46}$$

式中，R_L^P 是垂直于表面的任意择尤取向的剖面轮廓线的粗糙度参数。图 15-27 说明各种材料断口的实验结果，同时给出模型方程的结果，说明当假定完全无序时，R_S 估计过高；而假定 $R_S=R_L^P$ 时，R_S 估计过低；但是根据方程（15-46），则近似得相当好。然而，正如 Exner 和 Fripan（1985）的文章所指出的，真实表面的参数估计的缺点是分辨率不够；如果测量更精确，可能使数据点更接近于随机分布。为了理解粗糙度参数随分辨率的变化，有关分数维的概念是有用的。然而正如 15.5.2 节所讨论的，应用实验上由断裂剖面轮廓所得到的分数维和粗糙度参数来表征断口时应该谨慎地进行评价，因为其解释有任意性并可能导致错误性结论。

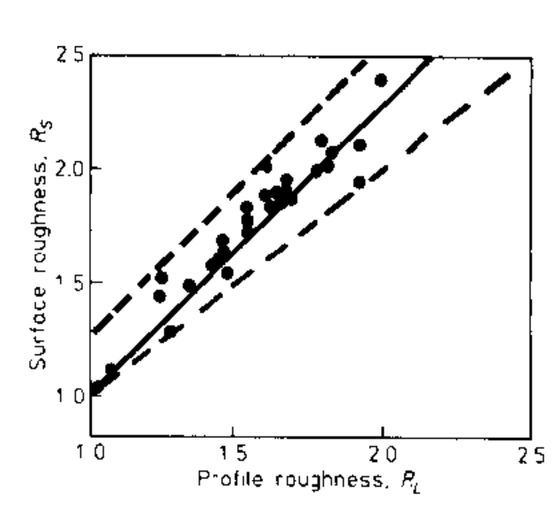


图 15-27 对于大量材料（钢、钛合金、铝合金、铝-玻璃复合材料和烧结碳化物）的断口所得到的成组的剖面轮廓粗糙度（R_L）和断口粗糙度（R_S）实验值（●），---随机表面的上下界，—— 经验方程的最佳拟合曲线（方程 15-46）（Underwood，1989）

• p. 326 •

15.6.3 其它定量描述量

对于完全随机表面（IUR），通过经典的体视学推理，已经得到了一些无偏方程（例如 Coster 和 Chermant，1983；Underwood，1986），使在投影中测得的或计数的量与真正的非二维表面的三维参数联系起来。与实际应用有关的参数包括如下描述量：

（1）给出各种特点（相、晶粒、沿晶和穿晶断裂等）的面积分数：

$$S_S = A'_A = L'_L = P'_P \tag{15-47}$$

式中，A'_A，L'_L 和 P'_P 分别是投影像的面积、线和点的分数。这一方程被 Elsoudani 首先导出，它与对平面所得到的结果一致，而且如果不同类型的特点单元有相同的无序度偏差的话，也适用于非随机表面。图 15-28 说明这一关系式的应用，说明对于 Al-Si 合金，断裂延伸率与 Al-Si 共晶的断裂硅片层的表面分数密切有关（Paul 和 Exner，1990）。

（2）断口单位面积的特点数目简化为

$$N_S = \frac{1}{2}N'_A \tag{15-48}$$

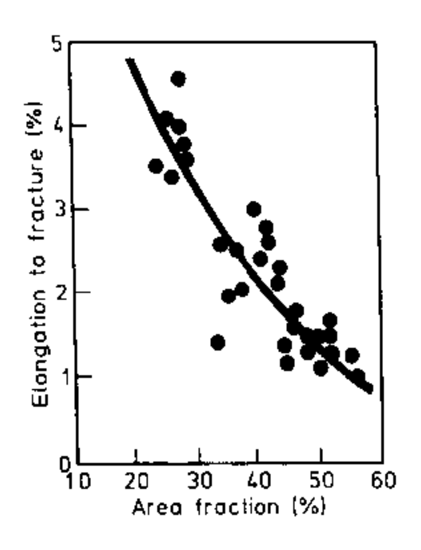


图 15-28 接近共晶成分的铝-硅退火合金的断裂延伸率与脆性相(硅相)面积分数的函数关系(数据取自 Paul 和 Exner,1990)

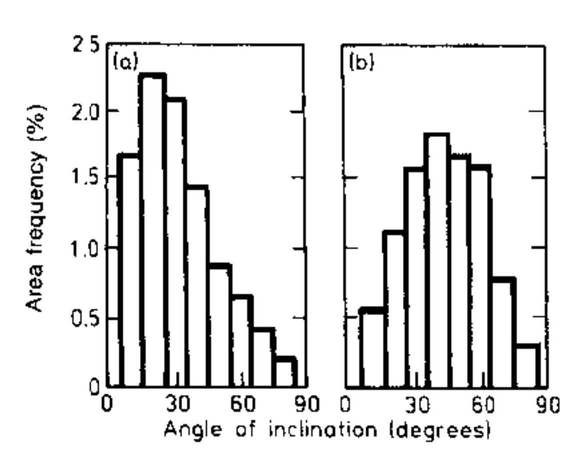


图 15-29 室温(a)和 1100℃(b)断裂的氧化铝试样的断裂小面倾角与主应力方向(垂直于裂纹路径的分割表面)的分布直方图。这种分布说明,对于室温断裂,在低角度出现峰值(穿晶断裂为主),而对于高温断裂,在大约 45°出现明显峰值(晶界分离为主)(取自 Exner 和 Fripan,1985)

式中 N'_A 是单位投影面积的特点计数。

(3)断口单位面积的线长度(如微裂纹踪迹)是

$$L_S = 2L'_A/\pi \tag{15-49}$$

方程(15-48)和(15-49)意味着在投影面内,表面的重叠部分也可以被分析,否则实际上是不存在的(Coster 和 Chermant,1983)。

对于部分有向表面,假如取向度已知的话,能够容易地推出类似方程。这时,可以把表面细分成理想平面部分和任意部分。可用这种方法处理一些实际问题,因为名义平表面分数 K,通过下式与线粗糙度有关(Coster 和 Chermant,1983):

$$K = \frac{4R_L - \pi}{R_L(4 - \pi)} \tag{15-50}$$

Serra(1984)根据数学形态学推出了平面度和粗糙度的更复杂的描述量,Coster 和 Chermant(1989)对这些量继续作了研究,而且新近给出了综述(Coster,1992)。Exner 和 Fripan(1985)推导过使三维粗糙度定量化的其它参数并应用于陶瓷材料的断口研究(见图 15-29),除了上面提到的那些作者外,还有一些其它作者。从新近专业会议和其它会议上所提交的大量论文判断,这一领域进展很快,但仍有待于对既实用又信息丰富的方法和描述量作出严格选择。显然,对粗糙表面进行快速又准确的三维估算的测试手段的发展(见 15.8.4 节)将会作出很大贡献。因此,尽管这方面的工作很广泛,但是材料学家仍然处于一些方法都在采用的状态,从这些方法中须要仔细选出最适合于所研究问题的方法。

• p. 327 •

15.7 投 影 像

对于生物学和矿物学,用透射光从透明的薄切片得到图像,而且通常是对三维特点的

投影像作定性和定量分析。对于金属和陶瓷材料，就不是这种情况，这些材料对于可见光通常是不透明的。另一方面，能穿透薄切片的其它辐射如 X 射线或电子束可用来生成投影像。因此，透射电子显微术(TEM)已经广泛地被用于材料科学中显微组织的定量估算。然而，并没有发现透射电子显微像的定量估算有广泛应用。尽管没有什么经验可用于这一领域，但是普遍原则和体视学基础，在相当早的时候由 Cahn 和 Nutting(1959)、Hilliard(1962b)和 Underwood(1970，1972a，c)完成(也可见 Exner 和 Hougardy 的文章，1986)。

15.7.1 投影像的体视学

从投影像提取三维信息看来要容易得多，因为三维特点的实际轮廓是看得到的，这与平面截面不同，对于后者，被展现的是任意交截面。然而，事实并非如此。与平面截面不同，一维和二维特点的维数存在着减少和加倍两种情况：例如一个表面通常被投影成一个面，而当严格地沿着一个直纹面的直线延伸方向观察它时，却表现为一条线。而且，当特点在投影方向重迭时，在投影面内就不可能分开来看到这些特点。使情况甚至更糟的是，一些特点可能完全被包含在薄切片内，面其它特点却可能被该切片的上下表面截掉了。从分析上纠正所有这些影响通常是不可能的，而且需要一些假定来得到这些三维参数。

如果所研究的特点相对于切片的厚度来说要小，那么就需要重迭修正。此外，如果特点的尺寸与切片的厚度属于相同量级，那就一定要做截断修正。如果与厚度相比，特点非常大的话，就要按照像对待从二维截面所得到的图像那样的方式来处理图像，面且可能要用到第 2 和第 3 节所概述的体视学方程。对于所有的其它情况，体视学方程一定要包括切片的厚度 T。

• p. 328 •

体积分数和投影像的面积分数间不存在简单关系。由 Underwood(1970)导出的关系式：

$$V_V = -\ln(1 - A'_A) - \frac{1}{4}S_V T \tag{15-51}$$

给出了在截断和重叠条件下，一个薄切片内凸状颗粒的体积分数。上式要求颗粒表面密度的估计值，由下式给出：

$$S_V = \frac{2A''}{T} \tag{15-52}$$

A''是颗粒表面的总的投影面积，扣除了切片上下表面截断颗粒造成的变平部分。即使这些部分能被分开来检测，但弯曲部分仍会重迭，而且只能测量到总的投影面积的一部分。因此从投影像不可能严格确定这两个最重要的普适量。

用两种方法，从投影像能够得到线密度。首先，如果我们对投影像的端点计数(假定这些点都是由直线穿过切片上下表面而生成的，而且这些直线并不终止在切片内)，就得到

$$L_V = P'_A \tag{15-53}$$

式中，P'_A 是单位面积投影像内的端点数。[这个方程与方程(3-8)一致，注意：这些端点与穿过两个平面截面的穿过点等效]确定 L_V 的另一种可能性是应用下述方程：

$$L_V = \frac{4L'_A}{\pi T} = \frac{2P'_L}{T} \tag{15-54}$$

式中，L'_A 是单位面积投影像内的投影线长度，P'_L 是投影线与(单位长度)测试线间的交

点数。如果能够忽略截断和重叠，也就是颗粒的尺寸比切片厚度小，其间距又大的话，对于这种情况，根据投影像分析尺寸分布是容易的。因此，单位面积的数目与颗粒的体积密度直接有关，如下式：

$$N_V = \frac{N'_A}{T} \quad (15\text{-}55)$$

式中，N'_A 是单位面积投影像内颗粒的投影数目。当颗粒直径为切片厚度量级时，要考虑截断效应。就每种颗粒尺寸来说，通过采用方程(15-55)的简单扩展形式修正这种影响，也就是

$$N_V(h) = \frac{N'_A}{T+h} \quad (15\text{-}56)$$

式中，h 是由颗粒的切线直径而定义的每种颗粒的尺寸。重叠修正也是可能的(Underwood，1970，1972a，Nembach，1971；Exner，1972a)。然而，这种修正是困难的，而且对于大多数实际情况是多余的，因为其它实验误差远超过重叠影响。

· p. 329 ·

15.7.2 进一步说明和其它方法

透射电镜照片的定量分析由于事实上透射电镜像显示的只是试样体积非常小的区域而受到严重妨碍。虽然如此，一些体视学关系特别是常常用于确定位错密度的线密度关系式可能还是有用的。图 15-30 给出了钛合金流变应力(产生范性形变所需应力)的平方与位错密度的关系曲线。正如 Rhines(1980)所指出的，只有对具有相同晶粒度的材料进行比较时，这种线性关系才是明确的。(晶粒度对屈服强度的影响在 15.3.5 节作过讨论。)

正如由 Underwood(1972b)说明的，通过把方程(15-53)和(15-54)结合起来，可以对切片厚度作出估计，这由下式给出：

$$T = \frac{4L'_A}{\pi P'_A} = \frac{2P'_L}{P'_A} \quad (15\text{-}57)$$

如果测出 L'_A 和 P'_A，就可以使这一结果与切片厚度的比较更方便。

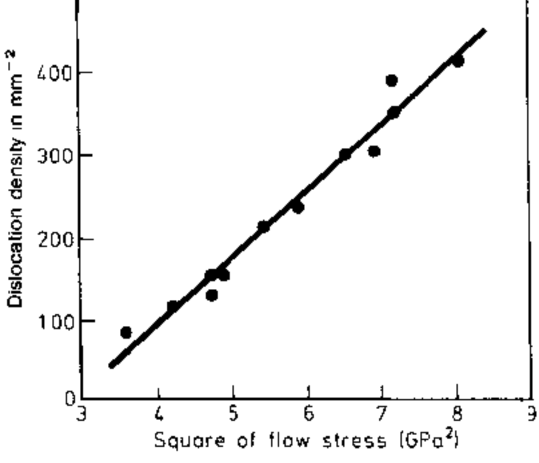


图 15-30 钛合金位错密度与流变应力(产生范性形变所需应力)平方的函数关系(数据取自 Jones 和 Conrad，1969；Rhines，1980 改编)

切片透明部分的厚度发生变化这一事实使得作为一种变量的薄膜厚度所在的体视学方程的应用不可靠(见 15.7.1 节)。然而，纵然从严格的科学意义上说，投影像的体视学方程最常给出的只是半定量的数据，但是它提供许多信息，除了透射电镜照片的定性估计外，如果应用这些信息能有助于改进人们对反应机制的理解，这对于材料处理(烧结、形变)以及材料的物理性质都是重要的。

有一些其它方法用来获得有关显微组织的极精细的细节，作为图像分析的另一种手段，应用这些方法是有好处的。例如，正像本丛书第 5 卷第 4 章所描述的，用散射技术像小

角度X射线散射或中子、核子以及磁中子散射方法能够分析过饱和合金、氧化物、发生相分离的高分子混合物的显微组织随时间的变化；而对于透明材料，则是用可见光散射来分析。正如本卷第20章所讨论的，小角度散射对于估计极细颗粒的尺寸、形状和数量是特别有效的；而通常的透射电镜照片的图像分析和高分辨透射电镜或场离子显微术所得到的照像的图像分析都很难用于这种情况（本丛书第5卷第4章）。此外，能够应用磁性确定细小铁磁颗粒的体积分数（用磁饱和方法）和界面密度（用矫顽磁力方法）。不管其它方法的简便有效性如何，图像分析是通常首选方法。

• p. 330 •

15.8 图像分析：实际考虑

显微组织几何形状的表征主要依据的实验方法是图像分析，也就是金相磨面、透明薄膜，天然和人工表面的显微镜照片的定量估算。图像分析包括一些有顺序的步骤：(i)从所研究的材料上取样，(ii)试样的制备，(iii)图像的获得，(iv)图像处理与图像编辑，(v)研究对像的选择，(vi)测量，(vii)统计分析，(viii)解释。虽然有一些要遵守的一般原则，但并没有单一的已确立的方法用于图像分析，而是有许多途径，每种途径只对一种或有限的材料或目的有效。文献介绍了大量处理方法，不是所有方法都被最优化，有些较繁锁或精确性较差，而另一些甚至是误导。因此，对于实验方法应作仔细考虑，而且一定要联系研究目的设计每一步骤。

15.8.1 试样的选择与制备

显然，如果把材料的一小部分看作是感兴趣的区域，那么就一定要从这部分切取用于图像分析的试样。然而，通常需要大块材料的平均值，而且为了得到无偏结果，一定要统计地或系统地选择试样。统计图像分析的必不可少的先决条件是所研究的试样为总体材料的代表。严格地讲，对于理想均质材料或者统计意义上的实际材料，这种情况才是正确的。在制造过程中例如由于铸造过程的偏析或者生产条件的局部变化，发生化学成分和显微组织几何形状的系统的或随机的变化。通过研究一些样品，能使统计波动减小，而取样的系统误差只能通过考虑制造过程的影响才能加以避免。为要选择金相磨面的位置和数目以及所取图像的视场，须给予类似的考虑。作为一种经验规则，为了取样，每个试样的磨面和每个磨面的视场的选取要给出最小的实验误差，每一步骤的误差应该量级相同。一个常见的错误是对一张图像或一个磨面的表征非常精确，却不能担保这些数据对于整个材料是有代表性的。已经发表了因取样引起的体视学测量误差的更详细的讨论（例如 Nicholson，1978；Cruz-Orive 和 Weibel，1981；Exner 和 Hougardy，1988）。

从图像分析得到可靠信息的其它先决条件是一定要排除磨片制备过程中的系统误差，而且一定要采用最有效的技术以便得到清晰的图像，没有假象并给出最佳衬度。本丛书2A卷第5章以及有关的金相和陶瓷金相的文章[例如实用金相杂志和金相手册]描述了这些技术。

• p. 331 •

显微组织特点与其周围（如包埋在基体中的颗粒）明确分开需要使它们的衬度 C，也

就是该特点的反射率 R_1，与其周围的反射率 R_2 的相对差要足够大，以便用检测单元将其记录，该衬度由下式给出：

$$C = \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \tag{15-58}$$

金属相具有非常相似的反射率，在这种情况下，须要应用光学或化学方法增加衬度。

到目前为止，化学和电化学浸蚀仍是显微组织定性研究中所用的增加衬度的主要方法。用于光学显微镜观察的浸蚀方法，对于大多数工程重要材料都是适合的(例如 Petzow，1976；Van derVoort，1984，1986；Schumann，1989；也可见本丛书 2A 卷第 5 章)，而且在此无需对这些方法再作进一步讨论。为了定量估算，一定要采用适度腐蚀，避免特点和基体在高度上差别很大以及尺寸和形状上的畸变(在极端情况下，一些特点可能被完全浸蚀掉)。另一方面，对于晶粒度测量，晶界的浸蚀一定要比定性检查深得多，通常需要晶界网严重过浸蚀以显示出所有晶界，包括具有小取向差的晶粒间界在内(这时，化学浸蚀的化学驱动力小)。类似的考虑也适用于从表面移去材料的其它方法，如离子浸蚀(溅射)以及热浸蚀。

光学衬度方法常常是有用的，像暗场照明、偏振光、相衬和干涉衬度都包括在内。特别有用的物理衬度增强的方法是干涉层技术，在抛光的表面上蒸发或溅射高折射层(例如 Bühler 和 Hougardy，1980；Bühler 和 Aydin，1986；Schröer 和 Hougardy，1987)，得到了单个相的极好识别，作光学显微镜观察时，以其特有的颜色而被看到。晶界不能被检出，而且这一应用限于(常常是)这些相具有明显不同的光学常数的那些情况。如果应用电子显微镜对抛光的金相磨面成像，有各种各样方法可以用来生成相间衬度和显示表面结构(例如 Exner，1983a，1985；Van der Voort，1986)。例如，背散射电子用的特殊探头已经证明在定量的扫描电镜观察(SEM)中非常有用，使得大多数情况下，浸蚀是多余的。另一方面，深浸蚀对于形状的定性估计和表面的立体几何评价可能是有用的(例如，测量局部曲率和曲率分布，Feijoo 等人，1990)。

• p. 332 •

在此并不介人进一步的细节，必须强调的是，为了保证结果可靠，对于任何类型图像的获得，特别是如果应用自动图像分析仪，应使对比达到非常高的细致程度。虽然原则上是可能的，但是用电子学方法增强衬度并不是有生命力的供选择的方法，而且应该除了使对比最优化外采用。这种说法仍然是成立的，尽管事实是通过图像处理改善电子显微镜图像目前接近于成为一种常规方法，这对于增加这种图像定量分析的可能性是特别有用的。Hawkes(1992)所作的近期文献的全面评述对这一领域的给人深刻印象的发展动态作了说明。

15.8.2 图像分析技术：引论

从显微组织图像提取数据有各种方法：

直观比较 把显微组织的显微镜形貌与标准测试图如确定晶粒度或评价钢中杂质物用的 ASTM 标准图进行比较。这种方法广泛用于质量控制。因为精度受到限制，只能得到半定量信息，同时因为自动化困难，在研究工作中不应该采用直观比较，因为其精度不够而且最常见的是消息不具体；然而只要有可能，就应该用定量自动图像分析代替。标准图

常常是在实验基础上提出的，如用于杂质评级的标准图，这种评级不能具体说明体积含量。标准试验方法有问题的另一个例子是按照 ASTM 晶粒度级别对晶粒度评级，不能和晶粒尺寸直接联系起来(见 15.3.3 节)。在国家与国际标准化组织通讯中，标准化方法被严格地作了规定，在此不作进一步讨论。

手动和半自动计数和测量 应用点格子和线格子让眼睛对图像扫描或用触针在数字化板上重新画出显微镜图像，就能够容易地得到用于决定 15.2 节中定义的所有简单普适参数和 15.3 节中讨论的许多更复杂参数所需要的数据。(有关综述见 Fischmeister，1965，1981；Gahm，1971；Weibel 等人，1972；Exner 和 Hougardy，1988)人眼不善于根据绝对灰度察觉感兴趣的特点，但对很小的灰度相对变化却非常敏感。同时观察者应用感兴趣特点的额外信息以便消除所有假象(如污点或崩落)和重建失掉的细节(如由于浸蚀不足而看不到的部分晶界)。对于某些关键情况，这使得手动和半自动测量是必不可少的，同时对于一种材料只有少数试样能被测量以及对于全自动检测需要用很费事的方法提高衬度才能完成的所有那些情况，手动和半自动测量则是有效的。

• p. 333 •

自动图像分析 对于某些型式的显微镜，特别是扫描电镜以及某些其它类型的扫描设备如声学显微镜(见本卷第 14 章)或扫描隧道显微镜，关于位置的电信号和这种信号的强度都是可用的，然后使这些信号在电视屏上可见。同样，能够用电视摄像机对光学图像扫描以便生成直接馈给计算机的各种信号，数字式储存于存储器内，并作为软件控制的图像分析的输入。实际上，任何明确的算法都可以被用于检测，而且数学形态学(见 15.5.1 节)已经证明是将图像关于感兴趣的特点进行分割的一种有力手段，而这些特点要从基础背景提取得到。这就使得定量图像分析快速又有效，留给操作者的是赋值，而不是繁锁又缺乏灵感的获取数值。然而，正如早先所指出的，自动图像分析需提供用于试样制备的新的常规程序并取严格有用的视场，否则快速有效的信息就成了多余的。虽然，现在对于大多数显微镜实验室来说是可以买得起的，但是商业性图像分析设备还是昂贵的。有时候，存在着一种倾向就是使所研究的问题要适合于这种仪器的适用性要求，而不是解决原本所涉及的问题。就本来的应用前景而言，自动图像分析也就是计算机辅助图像获取、存储、增强、分割、取值和处理、参数赋值和结果显示已经成为材料科学的一种令人振奋的有效的而且越来越成为必不可少的工具。

15.8.3 仪器和设备

有关早期仪器设备的历史回顾文章，范围从计数格子和测量板到机械驱动的直线分析器、步进台和早期的电子学硬件，已由 Fischmeister，(1965，1981)，Gahm(1969，1971)，Exner(1972b)，Hougardy(1974，1976)以及更新的文章由 Underwood(1985)，Exner 和 Hougardy(1988)发表。随着配有功能很强的计算机的电子学测量设备的发展，除了计数格子(如图 15-31)以外的上述所用设备都已成为多余的了。用于半自动化工作的数字化板是现在商业上用的个人计算机(PCs)的附件，并且由专用图像分析装置的制造商提供。把显微镜照片放在一个板上，用一个特殊的笔(触针)通过追踪显微组织特点的轮廓进行扫描，该笔把它的坐标(通过磁致伸缩或其它物理原理生成)传送给微处理器。这时，以一种高速度(画图速度)并且分辨率量级为 0.1mm 所到达的坐标位置都被转换成长度、面

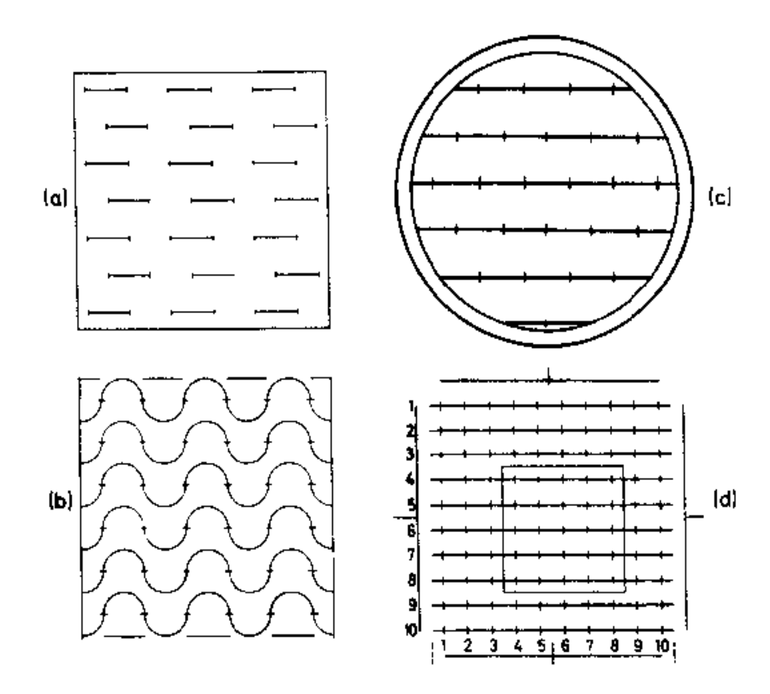


图 15-31　用于计数测量的格子，供根据点和线分析结果评价普适参数用：(a)根据 Weibel 等人意见(1972)所画的线段格子；(b)根据 Merz 意见所画的半圆组态格子，避免了择优取向(Exner，1972)；(c) Hennig(1958)设计的格子，为了方便计数，把圆和带点的直线组合起来；(d)由 Zeiss 公司设计的方格子(Gahm，1971)

积或其它几何量(角度、曲率等)。由任何方式得到的显微镜照片都是适合的，主要受限于操作者设定的效率。如果只是偶尔地应用图像分析或者用于广泛不同的材料和问题时，附加到标准 PC 机上的这种装置是最经济的选择。

· p. 334 ·

随着定量电视显微镜的引入，开始发展全自动装置，它是 60 年代由英国发明的(Fisher 和 Cole，1968)。对于最新的型号，电视摄像机或类似的图像扫描仪把信号送给模拟/数字转换器和计算机(高性能 PC 机或工作站)，根据预定程序或者通过操作者用人机对话方式，就可以完成图像分析所有必要的步骤(图 15-32)(例如 Fischmeister，1981；Köditz，1986)。新近 Coster 和 Chermant(1989)，Serra(1988)，Russ(1986，1990，1992b)以及 Jähne(1993)对计算机辅助处理作过综述。没有商业仪器设备的最新综述，可能是由于设备发展非常快，使得难以跟上其发展。全自动图像分析的价格近几年已经下降了一个量级，现在的范围是从 20000 美元到 50000 美元，对于软件控制的装置还有下降的趋势，这继续显示出一种稳定增长的业绩。对于要求以极高速进行图像分析的应用来说，也可以用价格达 50000 美元甚至更高的硬件基模数系统。像全彩色检测、灰度图像分析、自动控制台、叠加信号检测等扩展件和其它最新发展对于材料科学发展可能也都有用。然而，能被自动图像分析接受的大多数实际问题甚至用价格更合适的商业仪器就可以解决、主要多亏了在过去 30 年已经发展出最有效的图像变换算法的有关方法。

自动图像分析的主要步骤可以方便地作如下描述[根据 Quantimet500 操作说明书(Leica，1992)改编，也可见图(15-32)]：

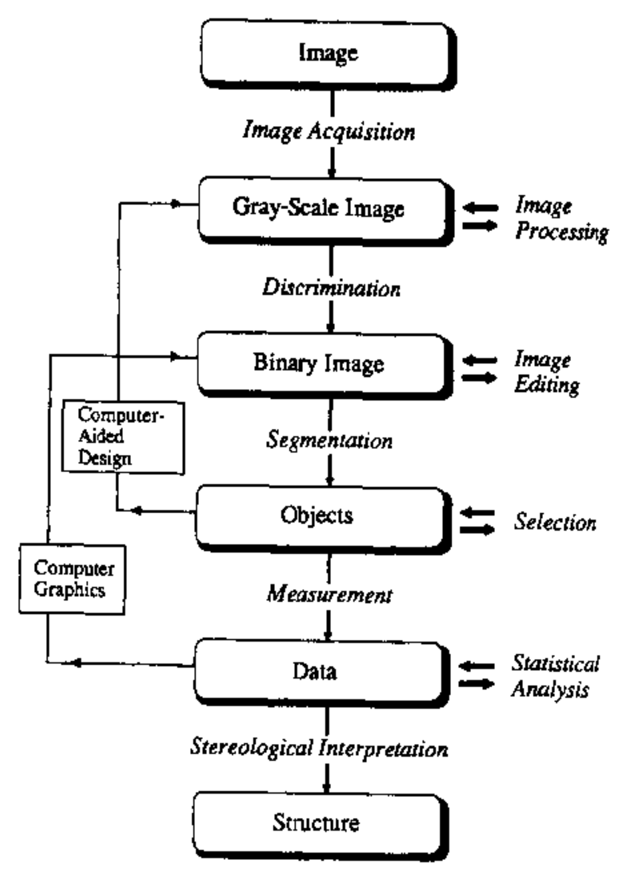


图 15-32 包括操作者帮助赋值在内的自动图像分析步骤

1. 灰度像的生成 电视摄像机将光学显微镜或宏观显示器的光学信号转换成电子信号。也可以处理其它信号(如扫描电镜、X 射线显微镜、声学显微镜的信号)。然后将模拟强度信号转换成数字化分立灰度值。用时钟产生等间隔象素点,这些象素点就是数字图像的基本单元。

2. 图像存储和处理 虽然较早的仪器采用连续扫描中的"即时"视频信号,但现代图像分析仪通常按 256 个灰度级(每个象素点 8 位)或者按二值(黑和白)图像存储图像。全灰度级处理如阴影校正、滤波或平滑以消除不均匀照明和噪声的影响、图像增强以改善衬度、加上各种点变换包括灰度级范围的拉长与压缩以及形态变换如腐蚀和膨胀都能予以完成,然后可以把这些结果存储到图像存储装置中或者与原来图像比较。

· p. 335 ·

3. 检测和二值图像处理 由操作者设置一个或更多的灰度阈来完成测量对象的选择。通过识别所有象素点的灰度值是高于、低于还是在这些阈值之间,把灰度像转换成二值图像。这种二值图像通过交互式(手工)编辑作进一步处理,修正操作有腐蚀和膨胀、孔洞填充、接触对象的分开、轮廓平滑和许多其它有用的图像变换以及基于一些算法的逻辑操作,这些算法大部分是从数学形态学得到的。如果灰度级检测不足以能够选择的话,就可以通过采用更复杂的判据如形状或尺寸,完成测量对象的识别。最高级的检测算法应用图形分析和大范围波动信息,有时达到甚至超过人眼察觉能力。

4. 测量和数据输出 通常要对视场的和特点的数据作区分。视场数据代表总的情况,也就是该视场所有测量对象的数值总和。典型视场数据是面积分数、测量对象边界总长和可以推导出普适参数的其它量(见 15.2 节)。对于一个视场中孤立测量对象,通过确定测量对象的单个面积、长度或形状能够实现对特点的测量,以便完成测量对象的分类或者找出测量对象的几何性质的分布。只是在最近才说明,对灰度图像如涉及灰度直方图和剖面分布图的那些图像做直接测量,能提供有用信息,而且基本上用商业仪器完成:(Serra,1988;Russ,1990,1992b)。就像关于任何的计算机控制的测量结果那样,这些数据可以被存储、在荧光屏上显示、打印或进一步求值。

通过采用图像分析的这些依次阶段,原来图像的总的信息量被化减成有关的数据,然后根据用户的打算应用,对这些数据作出解释和估算。

15.8.4 三维测量方法

尽管有许多把二维测量与三维几何形状联系起来的体视学方程，但有许多情况需要三维测量以便得到有关显微组织空间几何形状的确切信息。这种例子包括检验为推导所研究的特定问题的某些体视学方程而作的假定的适用性，以及这种方程不能应用或不适用的所有情况。做一系列截剖(与不规则表面的主要延伸方向垂直或成一定角度完成截剖)是一种可能的但非常繁锁的得到三维信息的方法。因此，对于常规分析，这种方法是不可行的。就科学问题而言，在随后得到的剖面之间的有限范围内缺乏信息，又需要某种假设，这常常是一个严重缺点。计算机已经证明对于内插和直观重建，非常有帮助(Briarty 和 Jenkins，1984；Runham 等人，1990)。

• p. 336 •

扫描显微镜特别是扫描电镜的普遍适用性开辟了评价非二维表而的第三维的途径。70 年代发展出半自动(人的视觉控制)测量 x-y-z 坐标的仪器，它以装有仪器的求积仪为基础，采用立体对扫描电镜照片，80 年代成为通用的设备(例如 Boyde，1973；Boyde 和 Ross，1975；Howell，1981；Roberts 和 Page，1981；Bauer 和 Haller，1981；Exner 和 Hougardy，1988)。对于平行投影和中心投影，已经发展出根据视差测量结果用于确定高度的通用公式(Boyde，1973；Howell，1978，1980；Waldhäusl，1978；Kolednik，1981；Bauer 和 Haller，1981 和其它人)。

图 15-33 给出装有仪器的求积仪所得到结果的一个例子。然后，可把这些数据变成描述粗糙表面几何形状的参数(见 15.6 节)。最近，根据新的物理原理和高级比较算法，已经发展出采用计算机控制图像分析的全自动三维测量装置。特殊仪器，特别是共焦显微镜(例如 Wilson，1990；McCormick，1992；Gee 和 McCormick，1992；Turner 和 Szarowski，

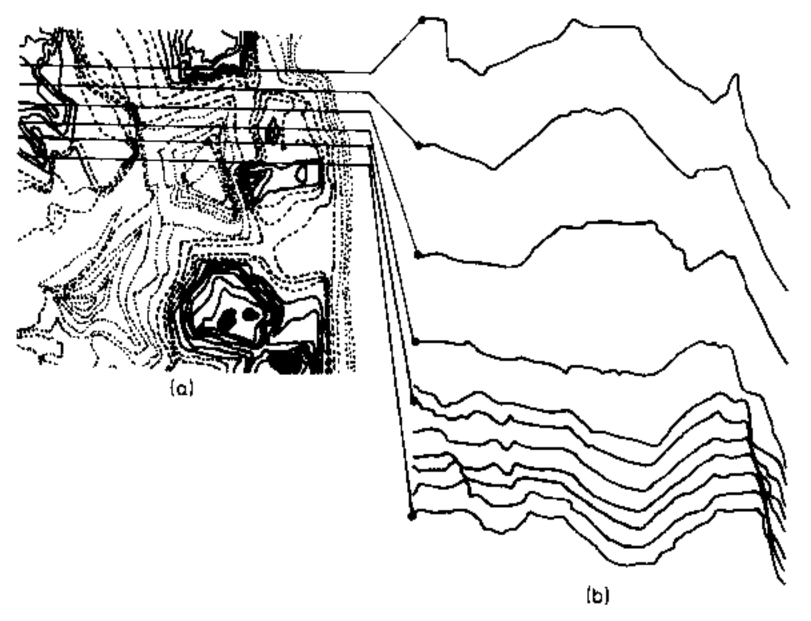


图 15-33 用装有仪器的求积仪测量 Cu-Ni-Sn 合金断口所得到的带有等高线的轮廓图(a)和沿着轮廓图中所指截面得到的剖面图(b)(取自 Bauer 和 Haller，1981)(蒙 Stuttgart 的 Riederer-Verlag 博士允许)

1992)，还有热波显微镜、声扫描显微镜、原子力显微镜和隧道显微镜(Cahn 和 Lifshin，1992)给出有关 z 坐标或表面以下深度的信息。此外，非光学方法特别是机械式轮廓测定仪对于获得具有适当分辨率的剖面图的剖面轮廓是有用的，这种设备测量钢针或金刚石针在表面上被带动的垂直距离(Hillmann，1980)。Wright(1993)根据背散射电子衍射花样的图像分析，开发出多晶材料结晶学取向的自动评价方法。

· p. 337 ·

15.9 结论和展望

根据图像分析所提供的数据给出材料显微组织的定量描述，已经成为成熟的方法而广泛用于材料科学与工艺的许多问题。下面的评述打算说明这种有用方法可以用于哪些方面和怎样进一步改进。

15.9.1 一般结论

自从早在 100 多年前的首次应用以来，显微组织几何形状的定量分析证明是材料研究、发展和质量控制的最有用的技术之一。在过去 30 年，图像分析技术和方法、数据处理和体视学解释发展很快。虽然 60 年代初期为实际应用已经研究出大多数基本方法，但是显微组织分析不曾被广泛应用主要由于三方面事实：首先，一些最重要的实际结果和有用方法被隐藏在一些专门文章中或研究论文的附录中；其次，更一般的信息，仅仅对专家适用，只能以介绍性题目和综述性文章形式出现在公开文献中；第三，手工方法对广泛应用似乎太费时间。

由于一些很好的教科书的出版、国际体视学会的活动(该学会创建于 1961 年)、定期的国内和国际会议以及计算机控制的自动图像分析仪的发展(见后面的一般阅读文献部分)，虽然这些问题在 60 年代末和 70 年代初大部分已被解决，但是要应用更多的最基本方法解决材料科学与工艺中的许多突出问题，还存在一些令人吃惊的障碍。因此，尽管用各种材料的图像分析所得到的结果而发表的文章在数量上有极大的增加，但多数作者把他们的文章限制在基本上是描述性文章或者局限于说明新的仪器、新的实验方法、新的基本概念或者新的通用方程在原则上怎样能够应用。自从 Hilliard(1972)作了如下叙述以来，情况并没有很大改善：由于对体视学的迷恋，有时导致我们推导(面更糟的是发表)并不存在的那些问题的解。据此我认为这些解是不现实的或者说是很不重要的，不属于数学关心的问题。又强调说，或者说这些解很早以前已被满意地解决，但对实际工作并没有用。"西红柿沙拉问题"也就是根据在二维截面中所测的有一定截距分布的截面积来重建球或椭球的三维尺寸分布(Underwood，1970；Exner，1972a，Cruz-Orive，1976，1978)肯定是这种问题的最明显的例子，但还有许多其它例子。

这一领域另一个有趣的特点是事实上常常采取多少有些复杂的方法来处理已经完全知道的简单解。这常常与这样的事实有关就是无视表面密度的概念(尽管对于所研究的问题，这一概念会成为最有效的方法)，面采用其它参数，甚至重新推导。在合金发展方面，可以找到一个引人注目的例子：Underwood(1985)报告了一种叫做 Lockalloy 的新合金根据"形状"参数面被优化并取得专利权，显然正是为了这一目的才定义了这一参数。如图 15-

34 所示，在一个小范围的这种"形状"参数值内，就观察到力学性能的明显改善，该参数称为"复杂性指数"(*CI*)并被定义为

• p. 338 •

$$CI = \frac{\bar{L}_P}{\bar{A}} \qquad (15\text{-}59)$$

式中，$\bar{L}_P$ 和 $\bar{A}$ 分别为铝相单个截面的平均周长和平均截面积。能够很容易说明，这个指数与已知的普适量即比界面面积也就是以前的方程(15-4)中定义的单位体积铝相中富铝相与富铍相间的界面面积是线性相关的。应用体视学关系（例如 Underwood，1970；Aigeltinger 和 Exner，1977）

$$L_A = \frac{\pi}{2} P_L \qquad (15\text{-}60)$$

通过应用方程(15-1)，(15-4)和(15-9)，我们可以直接得到下式：

$$CI = \frac{\pi}{4} S_V^{\alpha} \qquad (15\text{-}61)$$

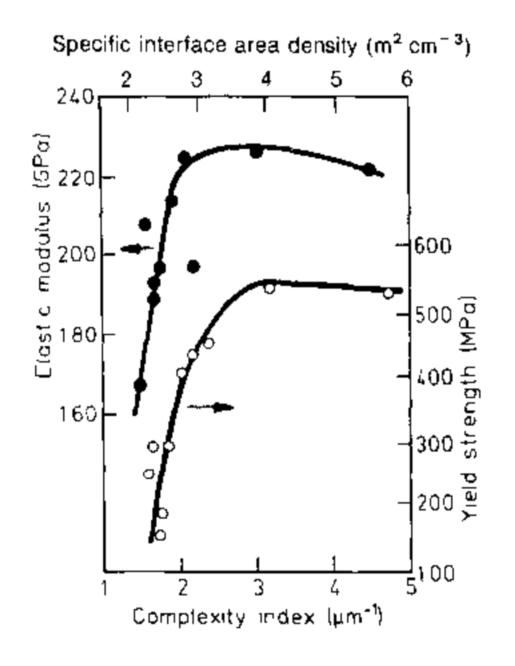


图 15-34　铍-铝合金的弹性模量(●)和屈服强度(○)与被称为复杂性指数 *CI* 的几何参数的函数关系(Underwood，1985)。上面坐标轴表示铝相的比界面面积也就是单位体积铝相中铝和铍相的界面面积，S_V/V_V^{Al}，根据方程(15-61)，S_V/V_V^{Al} 和复杂性指数 *CI* 线性相关

因为界面密度与线截距，也就是与位错的平均自由程(不受干扰的滑移长度)成反比关系，所以它对力学性能的直接影响和其它材料的已知关系一致(比较 15.3.2 节和 15.3.5 节)。这一结果再一次说明普适常数怎样与重要的工艺性能直接有关。另一方面，可以推测新参数的定义和应用可能刚好成为获得合金专利权的一种聪明的手段。同样，已经采用一些非常任意而且完全与问题无关的参数来描述蠕变缺陷(晶界孔洞)的形成，对于这一问题，实体/孔洞界面密度和晶界密度的概念会是最简单，然而却是一种完全合适的方法。

• p. 339 •

一般说来，已知的普适参数，特别是体积密度、界面密度、线密度和平均的整体曲率{或者有关的二维参数，也就是点分数或面积分数[见方程(15-1)]，横截面轮廓与单位长度直线的交点数[见方程(15-3)]，空间直线穿过单位面积横截面而形成的点数[方程(15-8)]和孤立的横截面数或单位面积切点数[方程(15-11)]}以及它们的组合都应该被应用。如有需要，在试图发明新参数之前，根据一些已知方法[体视学、数学形态学、积分与随机几何学]，应该改编一些额外的参数。在图像分析的所有应用方面和理论预言的实验证实方面，应该注意到这种情况。

例如，虽然分形几何的概念对于某些特殊情况可能是非常有用的(见 15.5.2 节)，但是显微组织特点的分数维 *D*，对于描述这些特点的形状变化，是一个非常不敏感的参数；同时，对于实际上测量 *D* 并且提出 *D* 描述形状变化的大多数情况，通常不能认为自相似性的基本假设是正确的(也可见 15.4.2 节)。另一方面，自相似性概念本身对于材料科学

是极其重要的:如果对于一个特定的显微组织,实际上存在着自相似性,那么这种情况说明当这种显微组织形成时,某些机制必然已经出现(Hornbogen,1989)。如果通过热处理或某种其它处理技术使特定材料的显微组织改变而观察到自相似性,那么就可以用单一变量来描述这种几何变化,这种变量规定的是标度,优先给出的是表面密度或者根据表面密度倒数得到的标度参数如平均线截距。

这看起来并不重要,但仍然不能普遍理解成涉及显微组织的大多数分析模型都隐含着假定自相似性。为了描述粗化或长大、凝固或烧结和许多其它基本过程的动力学以及与显微组织有关的那些性能所导出的大多数"定律"就是在这一基础上得到的,特别是那些依赖于方程外推的情况,而这些方程适合于非常简单的几何形态(例如,两个颗粒间一个位错或一个小体积内的一个或几个球形颗粒以及许多其它的"单元模型",见15.2节)。同样,采用由指纹法得到的参数表征的显微组织-性能关系的统计相关分析的成功(见15.2节)也是和自相似性密切相关的:显然,自相似组织的所有参数都是通过一个因子也就是标度因子联系起来,而且任何其它的几何量都将给出同样好的关系就像已有的关系那样。

• p. 340 •

然而,更常见的是,自相似性只是对现实的一种(或好或坏的)近似,而且对于形状变化定性上明显、体积分数变化显著或者尺寸分布有改变的所有这些情况,都严重违背自相似性。把单元域或平均域模型外推的作法应该小心采用,应该力图把可测几何参数,首先是普适的体视学量,应用于理论模型,否则至少要把这一模型扩展到预测这些参数。

15.9.2 实际应用

在以前的章节中,讨论了各种各样的例子,说明定量的几何描述量在显微组织研究方面的成功的实际应用。也还有大量综述性文章,例如 Scheil(1935),Fischmeister(1972),Halle(1972),Saltykov(1974),Hougardy(1975),Lafond 和 Moliexe(1975),Rhines(1976,1980,1986),Exner(1978),Gurland(1984),DeHoff(1984,1987),Exner 和 Hougardy(1988),Coster 和 Chermant(1989)和 Russ(1990)等人的文章。另外一些评述属于打算说明涉及各个领域的对于图像分析技术的应用和所得到数据的体视学评价感兴趣的一些特殊情况。

质量控制总是材料的显微组织评价的一个主要应用领域。图片比较是并将继续是最简单的方法。然而,随着显微组织高度优化的材料的发展,控制显微组织几何形状的均匀性或者局部变化非常接近技术要求就成为必不可少的了。而且,用自动分析代替视觉检查以便对关键情况的试样和不可置疑的基本数据得到更多的处理量。因此,工业界对于采用根据显微组织特征进行计算机评价的测量技术,面临着很大压力。对于材料科学和发展,这一替代有决定性好处:日常实际工作所得到的大量数据,至少一部分能被用作检验理论预言结果的基础以及检验加工处理参数与一组工业生产上重要材料的性能之间关系的经验或现象规律的基础。为此,重要的是采用一套标准几何参数,例如15.3节详细说明的普适参数(也可见 Exner,1993 文章)。

材料发展显然需要成分改变(例如掺杂、杂质、外加的合金化组分)以及制备过程改变(例如凝固冷却速度、烧结或热处理的时间和温度、成形过程中的变形度)对性能影响的定量信息,这种性能是指与材料计划使用有关的性能。为了这一目的,重要的是采用对于上

述改变引起的显微组织变化敏感的几何参数。如果在此基础上使一种材料优化，那么为了处理阶段的质量控制或使用过程的质量保证，采用在发展材料过程中所用的参数将是相对容易的事。

材料研究大量地依赖于在各种级别分辨率下显微组织的定性的显微镜检查，而且这已经成为理解简单材料以及较复杂材料也就是纯元素单晶材料以及多组元合金或多组元陶瓷所显示的静态和动态现象的主要手段之一。显微组织特点的几何参数的定量评价已对这种理解作出大量贡献。正如 DeHoff (1984)所提到的，一些已确立的概念可能被证明是不正确的，而且迫使科学家通过根据由体视学方法得到的意想不到的结果而进行的研究，对这种现象的已有观念作出重大修改。

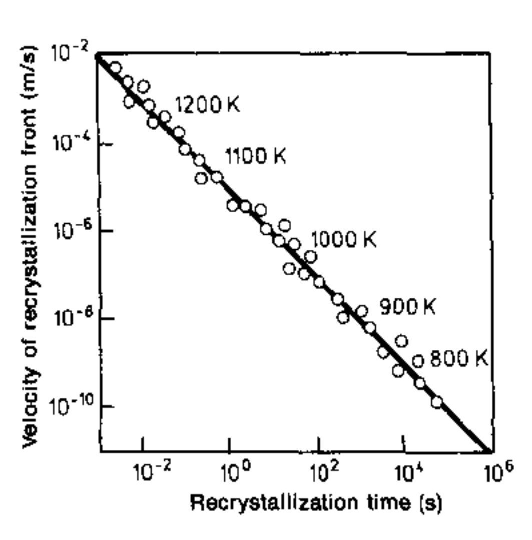


图 15-35　不同温度下测得的铁-硅合金的再结晶与非再结晶区之间界面速度与再结晶时间的函数关系

• p. 341 •

DeHoff 论文的两个例子说明上述论点(DeHoff，1984)：图 15-35 画出了经冷加工的 Fe-3.3wt%Si 合金再结晶前沿的界面速度与等温退火时间的函数关系曲线。DeHoff 通过把再结晶部分的体积密度变化与再结晶和非再结区域间的界面密度简单地联系起来计算了这种速度。令人惊奇的结果是对所有温度得到的数值都落在一条直线上。这意味着平均界面速度只与试样在炉内所用的时间有关(并不和温度有关)，虽然无可争辨的事实是晶界迁移是一种热激活过程。这一发现的解释是再结晶过程按晶团的二维长大方式进行。这一重要机制几乎不能被其它实验方法检测到，而且再一次强调用体视学参数评价显微组织变化的维数的重要性。

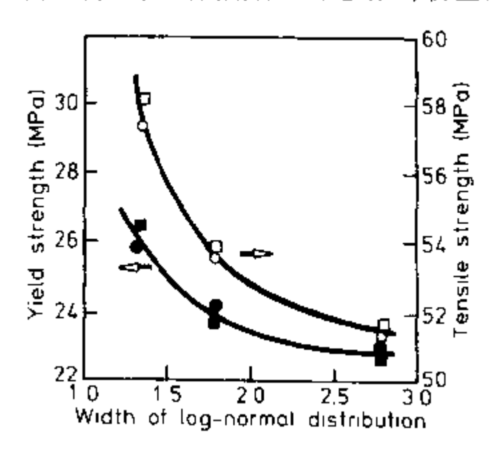


图 15-36　平均晶粒度明鲜不同的两组铝合金的屈服强度和抗拉强度与晶粒度分布宽度的函数关系：■、□：0.25μm，●、○：0.45μm (DeHoff，1984，采用了 Gokhale 和 Rhines，1983 的数据)

对于第二个例子，DeHoff(1984)采用了由 Gokhale 和 Rhines 的工作(1983)所得到的数据，这些作者成功地改变了铝合金晶粒对数正态分布的平均尺寸和宽度，所给出的结果彼此是独立的。还报告了屈服强度和抗拉强度。根据 Hall-Petch 关系[见方程(15-17)]，这一关系经验上对屈服强度和抗拉强度都是成立的，可以预料细晶合金的强度值应该明显高于粗晶材料的强度值。如图 15-36 所示，事实并非如此，细晶合金的强度只是稍稍偏高，而且观察到分布宽度影响很大。这一发现证实，藉助于单一的尺寸参数对多晶材料塑性响应的描述，基本上是不完全的。这一结果实际上并不使人感到惊奇，而且是相当

容易理解的(Kühlmeyer,1978):随着最大晶粒形变,开始屈服,因此对晶粒尺寸分布的大尺寸部分敏感,而不是平均尺寸。这样,就像许多其它情况一样,用单参数描述几何形状,只适合于自相似组织。

· p. 342 ·

有一些其它例子说明,要具有较高的完善程度,就必须要用两个甚至更多的参数来描述显微组织对材料行为[如烧结碳化物的硬度和弹性模量,Fischmeister 和 Exner(1966),Fan 等人(1992)]的确切影响以及显微组织变化的动力学(Gokhale 等人,1980;DeHoff,1987)。

科学家试图通过提出预言材料在处理过程同时还有使用过程中的行为的模型,使得对显微组织的定量图像分析的实用性能有重要贡献:涉及基本物理原理的分析表达式的许多解以及更复杂情况的数值模拟,常常要应用几何特征,对于实际材料来说,就这种几何特征给出评价是不容易的。因此,应该把这些求解扩展到预言那样一些量,这些量能够通过二维图像(横截面或投影像)的定量分析,以适当精度并在合理的时间内被直接得到。如果要求得描述材料行为的分析解或数值解,决定性步骤是采用涉及普适参数的模型(而不是单元模型或高度理想化模型)。这样,就能够避免不必要的近似和从局部到整体行为的不可靠的外推。

15.9.3 未来发展

上述讨论清楚说明定量显微组织分析的进展跟踪着两种主要发展,这就是(i)计算机容量和用于自动图像分析的软件的有关适用性的快速发展,(ii)有关定量显微技术和有关体视学和数学形态学的理论概念的知识的传播。主要障碍在于科学家发明新技术和提出新概念的习惯不恰当,他们对那些已经有效的成功方法不予考虑,而且常常不打算对新方法给出严格评价。如果在一些优秀中心(例如集中于伯尔尼大学的瑞士学派、集中于 Caen 和巴黎的法国学派、在 Aarhus 和哥德堡的斯坎的那维亚学派以及在佛罗里达大学的在材料科学方面最成功的美国学派)的理论学家和实验工作者的协商一致的行为没能建立起来,那么这种情况甚至会更糟。通过交换科学家和参加会议(例如国际体视学会的专业会议)的方法,在这些和那些学派之间已经建立起密切的合作。这些合作的成功、结合科学仪器的发展以及专业协会在传播这一领域知识的成功,对于这门科学的未来发展和定量显微组织分析作为材料科学与工艺最具有吸引力的工具之一而被普遍接受,都将是至关重要的。

· p. 343 ·

这一发展所需要的驱动力肯定是可以得到的。Fischmeister(1981)以下述方式表述了这样的事实:定量金相(更普遍的说法是显微组织几何形状的定量表征)在科学家的从定性检查进入到定量评价这一普遍希望中已经扎根。……这与任何其它科学发展的驱动是一致的。在此,我们可用 Kelvin 勋爵的话作结束(Fischmeister,1981):如果你能用数字衡量你正在说什么和表达什么,你就知道它的一些情况,而如果你不能的话,你决不会达到科学的状态。显微组织几何形状分析肯定已经达到了这种状态!(在标题为“General Reading”部分所引证的文献中可找到这一陈述的样张。)

15.10 参考文献

Aigeltinger, E. H., DeHoff, R. T. (1975), *Metall. Trans. A6*, 1853–1862.

Aigeltinger, E. H., Exner, H. E. (1972), *Z. Werkstofftech. 3*, 425–432.

Aigeltinger, E. H., Exner, H. E. (1977), *Metall. Trans. A8*, 421–424.

Aigeltinger, E. H., Craig, K. R., DeHoff, R. T. (1972), *J. Microsc. 95*, 69–81.

Aldinger, F. (1969), *Metallography 2*, 363–374.

Allen, T. (1968), *Particle Size Measurement*. London: Chapman and Hall.

Anand, L., Gurland, J. (1976), *Metall. Trans. A7*, 191–197.

Ardell, A. J. (1970), *Metall. Trans. 1*, 525–534

Bach, G. (1965), *Z. Metallkd. 56*, 376–377.

Banerji, K. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. II*, 815–820.

Banerji, K., Underwood, E. E. (1983), *Acta Stereol. 2, Suppl. I*, 65–70.

Banerji, K., Underwood, E. E. (1985), in: *Microstructural Science*, Vol. 13: Shiels, S. A., Bagnall, E. C., Witkowski, R. E., Vander Voort, G. F. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 537–551.

Barnsley, M. F. (1988). *Fractals Everywhere*. Boston: Academic Press.

Bassingthwaighte, J. B. (1992), *Acta Stereol. 11, Suppl. I*, 305–319.

Bauer, B., Exner, H. E. (1981), *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. I*, 255–262.

Bauer, B., Haller, A. (1981), *Pract. Metallogr. 18*, 327–341.

Becker, J., Hornbogen, E., Stratmann, P. (1980), *Z. Metallkd. 71*, 27–31.

Beddow, J. K., Meloy, T. (1980), *Testing and Characterization of Powders and Fine Particles*. London: Heyden.

Beddow, J. K., Vetter, A. F., Sisson, K. (1976), *Powder Metall. Int. 8*, 69–76, 107–109.

Beucher, S., Serra, J. (1981), *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. I*, 43–64.

Boyde, A. (1973), *J. Microsc. 98*, 452–471.

Boyde, A., Ross, H. F. (1975), *Photogrammetr. Rec. 8*, 408–457.

Briarty, L. G., Jenkins, P. H. (1984), *J. Microsc. 134*, 121–124.

Bühler, H. E., Aydin, I. (1986), in: *Applied Metallography*, Vander Voort, G. F. (Ed.). New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 41–51.

Bühler, H. E., Hougardy, H. P. (Eds.) (1980), *Atlas of Interference Layer Metallography*, Oberursel, FRG: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Cahn, J. W. (1967), *Trans. Metall. Soc. AIME 239*, 610–616.

Cahn, J. W. (1972), in: *Proc. Symp. on Statistical and Probabilistic Problems in Metallurgy*: Nicholson, W. L. (Ed.), Special Supplement to *Advances in Applied Probabilities*. Seattle: Applied Probability Trust, pp. 221–242.

Cahn, R. W., Lifshin, E. (Eds.) (1992), *Concise Encyclopedia of Materials Science*. Oxford: Pergamon.

Cahn, J. W., Nutting, J. (1959), *Trans. Metall. Soc. AIME 215*, 526–528.

Chermant, J. L., Coster, M. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 509–534.

Chermant, J. L., Coster, M. (1983), *Acta Stereol. 2, Suppl. I*, 55–64.

Chermant, J. L., Coster, M. (1987), *J. Microsc. Spectrosc. Electron. 12*, 1–21.

Chermant, J. L., Coster, M., Lavolé, J. (1981), *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. I*, 225–232.

Coster, M. (1992), *Acta Stereol. 11, Suppl I*, 639–650.

Coster, M., Chermant, J. L. (1983), *Int. Met. Rev. 28*, 228–250.

Coster, M., Chermant, J. L. (1989), *Precis d'Analyse d'Images*. Paris: Presses du CNRS.

Coster, M., Dechanvres, A. (1978), in: *Quantitative Gefügeanalyse*: Exner, H. E. (Ed.). Stuttgart: Dr. Rieder-Verlag, pp. 61–73.

Cruz-Orive, L. M. (1976), *J. Microsc. 107*, 235–253.

Cruz-Orive, L. M. (1978), *J. Microsc. 112*, 153–167.

Cruz-Orive, L. M., Weibel, E. R. (1981), *J. Microsc. 122*, 235–257.

DeHoff, R. T. (1964), *Trans. Metall. Soc. AIME 230*, 764–769.

DeHoff, R. T. (1965), *Trans. Metall. Soc. AIME 233*, 25–29.

DeHoff, R. T. (1967), *Trans. Metall. Soc. AIME 239*, 617–621.

DeHoff, R. T. (1972a), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 1: Herrman, H. (Ed.). New York, Academic Press, pp. 247–292.

DeHoff, R. T. (1972b), in: *Proc. Symp. on Statistical and Probabilistic Problems in Metallurgy*: Nicholson, W. L. (Ed.), Special Suppl. to *Advances in Applied Probabilities*. Seattle: Applied Probability Trust.

DeHoff, R. T. (1975), *Metallography 8*, 71–90.

DeHoff, R. T. (1979), in: *Microstructural Science*, Vol. 5: McCall, J. L. (Ed.). New York: Elsevier, pp. 331–345.

DeHoff, R. T. (1984), in: *Practical Applications of Quantitative Metallography*: McCall, J. L., Steele, J. H. (Eds.). ASTM Special Technical Publication STP 839. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 146–159.

DeHoff, R. T. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. III*, 43–47.

DeHoff, R. T., Aigeltinger, E. H. (1975), *Met. Trans. 6A*, 1853–1862.

DeHoff, R. T., Iswarahan, C. V. (1982), *Metall. Trans. A13*, 1389–1395.

DeHoff, R. T., Rhines, F. N. (1968), *Quantitative Microscopy*. New York: McGraw-Hill.

DeHoff, R. T., Aigeltinger, E. H., Craig, K. R. (1972), *J. Microsc. 95*, 69–91.

Delesse, A. (1847), *C R. Acad. Sci. 25*, 544–545.
Delesse, A. (1848), *Ann. Mines 13 (Series IV)*, 379–388.
Dore, J., North, A., Stacey, M. (1992), *Met. Mater. 8*, 262–265.
El Soudani, S. M. (1974), *Metallography 7*, 271–311.
El Soudani, S. M. (1978), *Metallography 1*, 247–336.
Evans, S. M., Gundersen, H J. G. (1989), *Acta Stereol. 8*, 395–400.
Exner, H. E. (1966), *Z. Metallkd. 57*, 755–763.
Exner, H. E. (1970), *Jernkontorets Ann. 154*, 159–170.
Exner, H. E. (1972a), *Int. Met. Rev. 17*, 25–42.
Exner, H. E. (1972b), in: *Stereology and Quantitative Metallography*. Pellissier, G. E., Purdy, S. M. (Eds.), ASTM Special Technical Publication STP 504. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 95–107.
Exner, H. E. (1973), *Z. Metallkd. 64*, 273–280.
Exner, H. E. (1978), in: *Proc. Int. Symp. on Quantitative Metallography*. Milan: Associazione Italiana di Metallurgia.
Exner, H. E. (1979a), *Principles of Single Phase Sintering, Rev. Powd. Metall. Phys. Ceram. 1*, pp. 7–251.
Exner, H. E. (1979b), *J. Microsc. 116*, 25–37.
Exner, H. E. (1983a), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 581–647.
Exner, H. E. (1983b), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1886–1912.
Exner, H. E. (1985), in: Metals Handbook, 9th Ed., Vol. 9, Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 89–102.
Exner, H. E. (1987a), *Acta Stereol. 6, Suppl. II*, 179–184.
Exner, H. E. (1987b), *Acta Stereol. 6, Suppl. III*, 1023–1028.
Exner, H. E. (1988), in: *Ceramic Microstructures*: Pask, J., Evans, E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 73–86.
Exner, H E. (Ed.) (1993), *Pract. Metallogr. 30*, 216–227, 287–293, 322–333, 389–398.
Exner, H. E., Fischmeister, H. (1966a), *Arch. Eisenhüttenwes. 37*, 417–426.
Exner, H. E., Fischmeister, H. (1966b), *Z. Metallkd. 57*, 187–193.
Exner, H. E., Fripan, M. (1985), *J. Microsc. 138*, 161–178.
Exner, H. E., Giess, E. (1990), *J. Mater. Res. 3*, 122–125.
Exner, H. E., Hougardy, H. P. (1988), *Quantitative Image Analysis of Microstructures*. Oberursel, FRG: DGM Informationsgesellschaft.
Exner, H. E., Lukas, H. L. (1971), *Metallography 4*, 325–338.
Exner, H. E., Paul, J. (1983), *Met. Sci. 17*, 141–143.
Exner, H. E., Santa Marta, E., Petzow, G. (1972), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 4: Hausner, H. H. (Ed.). New York: Plenum, pp. 315–325.
Fan, Z., Tsakiropoulos, P., Miodownik, A. P. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 922–929.
Farin, D., Volpert, A., Avnir, D. (1985), *J. Am. Chem. Soc. 107*, 3368–3370.
Feijoo, D., Bauer, B., Exner, H. E. (1990), *J. Comput. Assisted Microsc 2*, 3–23.
Fischmeister, H. F. (1965), *Pract. Metallogr. 2*, 251–263.
Fischmeister, H. F. (1972), *J. Microsc. 95*, 119–143.
Fischmeister, H. F. (1974), *Z. Metallkd. 65*, 558–562.
Fischmeister, H. F. (1981), in: *Computers in Materials Technology*: Ericson, T. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 109–129.
Fischmeister, H. F., Arzt, E. (1981), in: *Das Gefüge der Metalle*. Oberursel, FRG: DGM Informationsgesellschaft, pp. 177–212.
Fischmeister, H. F., Exner, H. E. (1966), *Arch. Eisenhüttenwes. 37*, 499–510.
Fischmeister, H. F., Karlsson, B. (1977), *Z. Metallkde. 68*, 311–327.
Fischmeister, H. F., Karagöz, S., Liem, I., Paul, J., Poech, M. (1986), *Acta Stereol. 5*, 287–297.
Fischmeister, H. F., Exner, H. E., Poech, M. H., Kohlhoff, S., Gumbsch, P., Schmauder, S., Sigl, L. S., Spiegler, R. (1989), *Z. Metallkd. 80*, 839–846.
Fisher, G. F., Cole. M. (1968), *Microscope 16*, 81–94.
Flook, A. G. (1978), *Powder Technol. 21*, 295–298.
Flook, A. G. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. III*, 1009–1021.
Fripan, M., Exner, H. E. (1984), *Acta Stereol. 3*, 181–186.
Gahm, J. (1969), *Zeiss Inf. 17*, 65–71.
Gahm, J. (1971), *Zeiss-Mitt. 5*, 249–289.
Gee, M. G., McCormick, N. J. (1992), *J. Appl. Phys. 25A*, 230–235.
Glagolev, A. A. (1993), *Trans. Inst. Econ. Min. (Moscow) 59*, 1–47.
Gokhale, A. M., Rhines, F. N. (1983), in: *Microstructural Science*, Vol. 11: DeHoff, R. T., Braun, J. D., McCall, J. L. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 3–12.
Gokhale, A. M., Underwood, E. E. (1989), *Acta Stereol. 8*, 43–52.
Gokhale, A. M., Underwood, E. E. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 1193–1199.
Gokhale, A. M., Iswaran, C. V., DeHoff, R. T. (1980), *Metall. Trans. A11*, 1377–1383.
Gratin, C., Meyer, F. (1992), *Acta Stereol. 11, Suppl. I*, 551–558.
Grewe, H., Walter, A., Exner, H E. (1973), *Z. Metallkd. 64*, 85–93.
Gundersen, H. J. G. (1986), *J. Microsc. 143*, 3–45.
Gundersen, H. J. G. (1988), *J. Microsc. 151*, 3–21.
Gurland, J. (1958), *Trans. Metall Soc. AIME 212*, 452–455.
Gurland, J. (1963), *Trans. Metall. Soc. AIME 227*, 1146–1152.
Gurland, J. (1966), *Trans. Metall. Soc. AIME 236*, 642–646.
Gurland, J. (1972), in: *Stereology and Quantitative*

Metallography: Pellisier, G. E., Purdy, S. M. (Eds.). ASTM Special Technical Publication STP 504. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 108–118.

Gurland, J. (1984), in: *Practical Applications of Quantitative Metallography:* McCall, J. L., Steele, J. H. (Eds.). ASTM Special Technical Publication STP 839. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 65–84.

Haas, A., Matheron, G., Serra, J. (1967), *Ann. Mines 11*, 736–753; *12*, 767–782.

Hall, E. O. (1951), *Proc. Phys. Soc. London 64B*, 747–753.

Halle, A. (1972), in: *Stereology and Quantitative Metallography:* Peltissier, G. G., Purdy, S. M. (Eds.). ASTM Special Technical Publication STP 504. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 138–182.

Hanisch, K. H., König, D., Stoyan, D. (1985), *J. Microsc. 140* Pt. 3, 361–370.

Hashin, Z., Shtrikman, S. (1963), *J. Mech. Phys. Solids 11*, 127–140.

Hausdorf, F. (1919), *Math. Ann. 79*, 157–179.

Hawkes, P. W. (1992), *J. Comput. Assisted Microsc. 4*, 1–72.

Heinzer, P. J., Chang, C. R., Exner, H. E., Beddow, J. K., Kaye, B. H. (1984), in: *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 7, Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 233–245.

Hennig, A. (1958), *Zeiss-Werkzeitschr. 30*, 78–85.

Hilliard, J. E. (1962 a), *Trans. Metall. Soc. AIME 224*, 1201–1211.

Hilliard, J. E. (1962 b), *Trans. Metall. Soc. AIME 224*, 906–917.

Hilliard, J. E. (1964), *Met. Prog. 85*, 99–102.

Hilliard, J. E. (1968 a), in: *Quantitative Microscopy:* DeHoff, R. T., Rhines, F. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 45–76.

Hilliard, J. E. (1968 b), *Trans. Metall. Soc. AIME 242*, 1373–1380.

Hilliard, J. E. (1972), in: *Proc. Symp. on Statistical and Probabilistic Problems in Metallurgy:* Nicholson, W. L. (Ed.), Special Supplement to *Advances in Applied Probabilities*. Seattle: Applied Probability Trust, pp. 92–111.

Hilliard, J. E., Cahn, J. W. (1961), *Trans. Metall. Soc. AIME 221*, 344–352.

Hillmann, W. (1980), *Tech. Mess. 47*, 169–174.

Hornbogen, E. (1973), *Z. Metallkd. 64*, 867–870.

Hornbogen, E. (1981), *Z. Metallkd. 72*, 739–745.

Hornbogen, E. (1984), *Acta Metall. 32*, 615–627.

Hornbogen, E. (1989), *Int. Mater. Rev. 34*, 277–296.

Hornbogen, E., Petzow, G. (1991), *Pract. Metallogr. 28*, 320–332, (republished from (1970), *Z. Metallkd. 61*, 81–94).

Hornbogen, E., Roth, M. (1967), *Z. Metallkd. 58*, 842–855.

Hougardy, H. P. (1974), *Microscope 22*, 5–26.

Hougardy, H. P. (1975), *Res. Film 8*, 444–450.

Hougardy, H. P. (1976), *Microscope 24*, 7–23.

Hougardy, H. P. (1978), *Härterei - Tech. Mitt. 33*, 63–70, 115–117.

Hougardy, H. P. (1990), *Umwandlung und Gefüge unlegierter Stähle – Eine Einführung*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen.

Howell, P. G. T. (1978), *Scanning 1*, 230–232.

Howell, P. G. T. (1980), *J. Microsc. 118*, 217–220.

Howell, P. G. T. (1981), *Scanning 4*, 40–44.

Huppmann, W., Riegger, H. (1977), *Int. J. Powder Metall. Powder Technol. 13*, 243–247.

Itoh, H. (1970), *Metallography 3*, 407–417.

Jacnsson, B. O., Sundström, B. (1972), *Mater. Sci. Eng. 9*, 217–222.

Jähne, B. (1993), *Digital Image Processing – Concepts, Algorithms and Scientific Applications*. Berlin: Springer.

Jeffries, Z. (1918), *Chem. Met. Eng. 18*, 185–192.

Jeffries, Z., Kline, A. H., Zimmer, E. B. (1916), *Trans. Metall. Soc. AIME 54*, 594–607.

Jensen, E. B. V. (1991), *Ann. Inst. Statist. Math. 43*, 455–468.

Jones, R. L., Conrad, H. (1969), *Trans. Metall. Soc. AIME 245*, 779–789.

Karlsson, B., Wright, K. (1981), in: *Microstructural Science*, Vol. 9: Petzow, G., Paris, R., Albrecht, E. D., McCall, J. L. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 309–314.

Kaysser, W. A. (1992), *Sintern mit Zusätzen*. Berlin: Gebrüder Borntraeger.

Kaysser, W. A., Takayo, S., Petzow, G. (1982), in: *Sintering – Theory and Practice*, Materials Science Monographs, Vol. 14: Kolar, D., Pejovnik, S., Ristic, M. M. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 321–327.

Kaysser, W. A., Sprissler, M., Handwerker, G. A., Blendell, J. E. (1987), *J. Am. Ceram Soc. 70*, 339–343.

Kirk, T. B., Stachowiak, G. W. (1991), *J. Comput. Assisted Microsc. 3*, 157–170.

Köditz, W. (1986), *Elektronikpraxis 22*, No. 11, 4–32.

Kolednik, O. (1981), *Pract. Metallogr. 18*, 563–573.

Kühlmeyer, M. (1978), *Einfluss der statistischen Korngrössenverteilung auf die Streckgrenze von Stahl*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen.

Lafond, C., Moliexe, F. (1975), in: *Quantitative Analysis of Microstructures in Medicine, Biology and Materials Development*. Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag, pp. 200–222.

Lamb, A. (1993), *Mater. World 1*, 492–494.

Leica (1992), *Quantimet 500: Operator's Manual*. Cambridge: Leica Cambridge Ltd.

Lindén, G. (1972), *Pract. Metallogr. 9*, 3–14.

Liu, C. T., Gurland, J. (1968), *Trans. Metall. Soc. AIME 22*, 1535–1542.

Lücke, K. (1984), *Z. Metallkd. 75*, 948–956.

Mandelbrot, B. B. (1977), *Fractals. Form, Chance, and Dimension*. San Francisco: W. H. Freeman.

Mandelbrot, B. B. (1978), in: *Geometric Probabilities and Biological Structures: Buffon's 200th Aniversary:* Miles, R. E., Serra, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 235–249.

Mandelbrot, B. B. (1983), *The Fractal Geometry of Nature*. San Francisco: W. H. Freeman.

Mandelbrot, B. B., Passoja, D. E., Paullay, A. J.

(1984), *Nature 308*, 721–722.
Matheron, G. (1975a), *J. Microsc. 95*, 15–23.
Matheron, G. (1975b). *Random Sets and Integral Geometry*. New York: Wiley.
McCormick. N. J. (1992), *Met. Mater. 8*, 274–275.
Miles. R. (1983), *Acta Stereol. 2, Suppl. I*, 3–12.
Miles. R. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. I*, 19–24.
Motsch, J., Rühle, M., Schneider, R., Zöltzer, K. (1992), *Pract. Metallogr. 29*. 453–459.
Nembach, E. H. (1971), *Z. Metallkd. 62*, 291–293.
Nicholson, W. L. (1978), *J. Microsc. 113*, 223–239.
Ondracek, G. (1976), in: *Proc. of the 4th Int. Congress for Stereology:* Underwood, E. E., DeWit, R., Moore, G. A. (Eds.), NBS Special Publication No 431 Gaithersburg, VA: National Bureau of Standards, pp. 295–298.
Ondracek. G. (1982). *Metall 36*, 523–521, 1288-1290.
Ondracek, G. (1983), *Metall 37*, 1016–1019.
Okazaki, K., Conrad, H. (1972), *Metall. Trans. 3*, 2411–2421
Orowan, E. (1948), in: *Symp. on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. Metals Monogr. Rep. Ser.. No. 5, Session III: Discussion. London: Institute of Metals, pp. 451–452.
Paul. B. (1960). *Trans. Metall. Soc. AIME 218*, 36–41.
Paul, J., Exner, H. E. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 816–825.
Paul, J., Exner, H. E., Müller-Schwelling, B. (1982). *Z. Metallkd. 73*, 50–55.
Paumgartner, D., Losa. G., Weibel, E. R. (1981). *J. Microsc. 121*, 51–63.
Petch, N. J. (1953), *J. Iron Steel Inst. 174*, 25–28. 866–873.
Petzow. G. (1976), *Metallographic Etching*. Metals Park, OH: American Society for Metals.
Pink, E., Bartha, L. (Eds.) (1989), *The Metallurgy of Doped Non-Sag Tungsten*. London: Elsevier Applied Science.
Pompe, O. (1993), unpublished results, TU Darmstadt.
Przerada, J., Bochenek. A. (1992), *Acta Stereol. 11. Suppl. I*, 343–347.
Rhines, F. N. (1976), in: *Proc. 4th Int. Congress for Stereology:* Underwood, E. E., DeWit, R., Moore, G. A. (Eds.), NBS Special Publication No. 431. Gaithersburg, VA: National Bureau of Standards, pp. 233–244.
Rhines. F. N. (1977a), *Metal. Prog. 111 (8)*, 60–65, *111 (9)*, 47–51.
Rhines, F. N. (1977b), *Metall. Trans. A8*, 127–133.
Rhines, F. N. (1980), in: *Microstructural Science*, Vol. 8: Stevens, R. H., Vander Voort, G. F., McCall, J. L. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 124–139.
Rhines, F. N. (1986), *Microstructology Behaviour and Microstructure of Materials*. Stuttgart: Dr. Riederer Verlag (now, Munich: Carl Hanser Verlag).
Rhines, F. N., Hernu, J. B. (1977), *Scr. Metall. 11*, 155–157.
Rhines, F. N., Lemons, J. E. (1984), in: *Practical Applications of Quantitative Metallography:* McCall, J. L., Steele, J. H. (Eds.), ASTM Special Technical Publication STP 839. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 3–28.
Rhines, F. N., Patterson, B. R. (1982), *Metall. Trans. A13*, 885–993.
Rhines, F. N., Patterson. B. R., Ho. H. H., Lasky, P. J. (1982), in: *Grain Refinement in Castings and Welds:* Abbashian, G. J., David, S. A. (Eds.). St. Louis, MO: The Metals Society of AIME, pp. 117–137.
Richardson, L. F. (1961), *General Systems Yearbook 6*, 139–187
Roberts, S. G., Page, T. F. (1981), *J. Microsc. 124*, 77–88.
Rose, A., Mathesius, H. A., Hougardy, H. P. (1969), *Arch. Eisenhüttenwes. 40*, 323–331.
Rosival, A. (1898), *Verh. K. K. Geol. Reichsanst., Wien, 5*, 143–175.
Runham, N. W., Davies, D. A., Roberts, D. (1990), *Eur. Microsc. Anal.*, March, 15–18.
Russ, J. C. (1986). *Practical Stereology*. New York: Plenum.
Russ, J. C. (1990). *Computer Assisted Microscopy – The Measurement and Analysis of Images*. New York: Plenum Press.
Russ, J. C. (1991), *J. Comput. Assisted Microsc. 3*, 127–143, 211–231.
Russ, J. C. (1992a), *J. Comput. Assisted Microsc. 4*, 73–126.
Russ, J. C. (1992b), *The Image Processing Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press.
Saltykov, S. A. (1974), *Stereometrische Metallographie*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
Scheil, E. (1935), *Z. Metallkd. 27*, 199–209.
Schröer, B., Hougardy, H. P. (1987), *Z. Metallkd. 78*, 557–563.
Schumann, H. (1989), *Metallographie*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
Schwarz, H. (1980), in: *Proc. 5th Int. Congress for Stereology*. Adam, A., Bernroider, G., Haug, H. (Eds.). *Mikroskopie 37*. Vienna: Georg Fromme, pp. 64–67.
Schwarz, H., Exner, H. E. (1980), *Powder Technol. 27*, 207–213.
Schwarz, H., Exner, H. E. (1981), *Sterol Iugosl. 3, Suppl. I*, 181–186.
Schwarz, H., Exner, H. E. (1983), *J. Microsc. 129*, 153–169.
Scriven, R. A., Williams. H. D. (1965), *Trans. Met. Soc. 233*, 1593–1602.
Serra, J. (1972), *J. Microsc. 95*, 93–103.
Serra, J. (1982), *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Vol. 1. London: Academic Press.
Serra, J. (1984), *J. Microsc. 134*, 277–293.
Serra, J. (1988), *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Vol. 2: *Theoretical Advances*, Lon-

don: Academic Press.
Sigl, L. S., Exner, H. E. (1987), *Metall. Trans. A18*, 1299–1308.
Sigl, L. S., Fischmeister, H. F. (1988), *Acta Metall. 36*, 887–897.
Simpson, I. D., Standish, N. (1977), *Metallography 10*, 149–159.
Smith, C. S., Guttmann, L. (1953), *Trans. Metall. Soc. AIME 197*, 81–87.
Snyder, R. W., Graff, H. F. (1938), *Met. Prog. 38*, 377–380.
Sorby, H. C. (1886), *J. Iron Steel Inst. 41*, 140.
Sprissler, M. (1982), *Ph.D. Thesis*, Stuttgart University and Max-Planck-Institut für Metallforschung.
Steele, J. H. (1972), in: *Stereology and Quantitative Metallography:* ASTM Special Technical Publication STP 504: Pellissier, G. E., Purdy, S. M. (Eds.). Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 39–58.
Sterio, D. C. (1984), *J. Microsc. 134*, 127–139.
Stoyan, D. (1991), *Statistics 2*, 449–462.
Stoyan, D., Schnabel, H. D. (1990), *Ceram. Int. 16*, 11–18.
Stoyan, D., Wiencek, K. (1991), *Mater. Charact. 26*, 167–176.
Stoyan, D., Kendall, W. S., Mecke, J. (1987), *Stochastic Geometry and Its Applications*, Berlin: Akademic-Verlag.
Stroeven, P. (1992), *Acta Stereol. 11, Suppl. I*, 321–326.
Sundström, B. (1973), *Mater. Sci. Eng. 12*, 265–276.
Thomson, E. (1930), *J. Geol. 38*, 193–222.
Tsubaki, J., Jimbo, G. (1979), *Powder Technol. 22*, 161–169, 171–178.
Turner, J. N., Szarowski, D. H. (1992), in: *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation:* Cahn, R. W., Lifshin, E. (Eds.). Oxford: Pergamon. pp. 68–74.
Underwood, E. E. (1969), *J. Microsc. 89*, 161–180.
Underwood, E. E. (1970), *Quantitative Stereology*, Reading, MA: Addison-Wesley.
Underwood, E. E. (1972a), *J. Microsc. 95*, 25–44.
Underwood, E. E. (1972b), *Metallography 5*, 385–387.
Underwood, E. E. (1972c), in: *Stereology and Quantitative Metallography:* ASTM Special Technical Publication STP 504: Pellissier, G. M., Purdy, S. M. (Eds.). Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 3–38.
Underwood, E. E. (1975a), in: *Quantitative Analysis of Microstructures in Medicine, Biology and Materials Development:* Exner, H. E. (Ed.). Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag, pp. 8–14.
Underwood, E. E. (1975b), in: *Quantitative Analysis of Microstructures in Medicine, Biology and Materials Development:* Exner, H. E. (Ed.). Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag, pp. 223–241.
Underwood, E. E. (1985), in: *Metals Handbook*, 9th Edn., Vol. 9, Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 123–134.
Underwood, E. E. (1986), in: *Applied Metallography:* Vander Voort, G. F. (Ed.). New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 101–122.
Underwood, E. E. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. II*, 169–178, *Suppl. III, Pt. 2*, 855–876.
Underwood, E. E. (1989), in: *Fracture Mechanics: Microstructure and Micromechanisms*, Metals Park, OH: American Society for Metals. pp. 87–109.
Underwood, E. E. (1991), *Acta Stereol. 10*, 149–165.
Underwood, E. E., Banerji, K. (1983), *Acta Stereol. 2, Suppl. I*, 75–80.
Underwood, E. E., Banerji, K. (1986), *Mater. Sci. Eng. 80*, 1–14.
Underwood, E. E., Banerji, K. (1987a), in: *Metals Handbook*, 9th Edn., Vol. 12, Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 193–210.
Underwood, E. E., Banerji, K. (1987b), in: *Metals Handbook*, 9th Edn., Vol. 12, Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 211–215.
Underwood, E. E., Banerji, K. (1987c), *Acta Stereol. 4, Suppl. I*, 205–210.
Vander Voort, G. F. (1984), *Metallography – Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill
Vander Voort, G. F. (Ed.), (1986), *Applied Metallography*, New York: Van Nostrand Reinhold.
Vincent, L. (1992), *Acta Stereol. 11, Suppl. I, Pt. 2*, 521–532.
Von Koch, H. (1906), *Acta Math. 30*, 145–147.
Wagner, R., Kampmann, R. (1991), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 5: *Phase Transformations in Materials:* Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH, pp. 213–303.
Waldhäusl, P. (1978), *Photogramm. Eng. Remote Sens. 44*, 1005–1009.
Warren, R. (1987), *Acta Stereol. 6, Suppl. I*, 157–173.
Weibel, E. R. (1980), *Stereological Methods*, Vol. 1: *Practical Methods for Biological Morphology*, Vol. 2: *Theoretical Foundations*. London: Academic Press.
Weibel, E. R., Fischer, C., Gahm, J., Schaefer, A. (1972), *J. Microsc. 95*, 367–392.
Welsch, G. (1992), in: *MRS Symp. Proc.*, Vol. 255: Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 217–229.
Wicksell, S. D. (1925), *Biometrika 17*, 84–99.
Wicksell, S. D. (1926), *Biometrika 18*, 151–172.
Wilson, T. (1990), *Confocal Microscopy*, San Diego: Academic Press.
Wright, K., Karlsson, B. (1981), *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. 1.*, 247–253.
Wright, K., Karlsson, B. (1983a), *J. Microsc. 129*, 185–200
Wright, K., Karlsson, B. (1983b), *J. Microsc. 130*, 37–51.

一般阅读资料

Text Books and Monographs

Jähne, B. (1993), *Digital Image Processing – Concepts, Algorithms and Scientific Applications*. Berlin: Springer.

Russ, J. C. (1992), *The Image Processing Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Cahn, R. W., Lifshin, E. (Eds.) (1992), *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*, Vol. 2A, *Characterization of Materials*. Weinheim: VCH.

Kok, L. P. (1990), *Hundred Problems of my Wife and their Solution in Theoretical Stereology*. Leijden: Coulomb Press Leijden.

Russ, J. C. (1990), *Computer-Assisted Microscopy – The Measurement and Analysis of Images*. New York: Plenum Press.

Schumann, H. (1989), *Metallographie*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Coster, M., Chermant, J. L. (1989), *Précis d'Analyse d'Images*. Paris: Editions du Centre National de la Recherche Scientifique.

Exner, H. E., Hougardy, H. P. (1988), *Quantitative Image Analysis of Microstructures*. Oberursel. FRG: DGM-Informationsgesellschaft-Verlag.

Serra, J. (1988), *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Vol. 2: *Theoretical Advances*. London: Academic Press.

Russ, J. C. (1986), *Practical Stereology*. New York: Plenum Press.

Rhines, F. N. (1986), *Microstructology – Behaviour and Microstructure of Materials*. Stuttgart: Dr. Riederer Verlag (now Munich: Carl Hanser).

Russ, J. C. (1986), *Practical Stereology*. New York: Plenum Press.

Cahn, R. W., Haasen, P. (1983), *Physical Metallurgy*, 3rd ed., Vol. 1. Amsterdam: North-Holland.

Elias, H., Hyde, D. M. (1983), *A Guide to Practical Stereology*. Basel: Karger Publishers.

Serra, J. (1982), *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Vol. 1. London: Academic Press.

Weibel, E. R. (1980), *Stereological Methods*, Vol. 1: *Practical Methods for Biological Morphometry*; Vol. 2: *Theoretical Foundations*. London: Academic Press.

Beddow, J. K., Meloy, T. (Eds.) (1979), *Testing and Characterization of Powders and Fine Particles*. London: Heyden.

Mandelbrot, B. B. (1977), *Fractals, Form, Chance and Dimension*. San Francisco: Freeman.

Saltykov, S. A. (1974), *Stereometrische Metallographie*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Underwood, E. E. (1970), *Quantitative Stereology*. Reading, MA: Addison-Wesley.

DeHoff, R. T., Rhines, F. N. (Eds.) (1968), *Quantitative Microscopy*. New York: McGraw-Hill.

Articles in Journals, Proceedings and Handbooks

Exner, H. E. (Ed.) (1993), "Quantitative Description of Microstructural Geometry – A Practical Guide to Manual Processes". *Pract. Metallogr. 30*, 216–227, 287–293, 322–333, 389–398.

Weibel, E. R. (1992), "Stereology in Perspective: A Mature Science Evolves", *Acta Stereol. 11, Suppl. I*, 1–13.

Chermant, J. L. (1992), "Image Analysis and Related Techniques: Who is not interested?", *Acta Stereol. 11, Suppl. I*, 15–37.

Cruz-Orive, L. M. (1987), "Stereology – Recent Solutions to Old Problems and a Glimpse into the Future", *Acta Stereol. 6, Suppl. III*, 3–18.

Gunderson, H. J. G. (1986), "Stereology of Arbitrary Particles", *J. Microsc. 143*, 3–45.

Exner, H. E., Fripan, M. (1984), "Quantitative Assessment of Three-Dimensional Roughness, Anisotropy and Angular Distribution of Fracture Surface by Stereometry". *J. Microsc. 138*, 161–178.

DeHoff, R. T. (1984), "Insights Provoked by Surprises in Stereology", in: *Practical Applications of Quantitative Metallography:* McCall, J. L., Steele, J. H. (Eds.), ASTM Special Technical Publication STP 839. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 146–159.

Exner, H. E. (1983), "Qualitative and Quantitative Surface Microscopy", Chap. 10A, in: *Physical Metallurgy:* Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 581–647.

Coster, M., Chermant, J. L. (1983), "Recent Developments in Quantitative Fractography", *Int. Met. Rev. 28*, 228–250.

Schwarz, H., Exner, H. E. (1983), "The Characterization of the Arrangement of Feature Centroids in Planes and Volumes". *J. Microsc. 129*, 155–169.

Fischmeister, H. F. (1981), "Digital Image Analysis in Quantitative Metallography", in: *Computers in Materials Technology:* Ericson, T. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 109–129.

Exner, H. E. (1981), "Progress in Stereology Methods, Instrumentation and International Cooperation", *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. I*, 3–18.

Rhines, F. N. (1980), "The Use of Global and Topological Parameters in Microstructure-Property Correlation", in: *Microstructural Science*, Vol. 1: Stevens, R. H., Vander Voort, G. F., McCall, J. L. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, pp. 123–139.

Rhines, F. N. (1977), "Geometry of Microstructure", *Met. Prog. 111 (8)*, 60–65; *111 (9)*, 47–51.

Fischmeister, H. F. (1975), "Characterization of Porous Structures by Stereological Measurements", *Powder Metall. Int. 7*, 178–187.

Underwood, E. E. (1972), "The Mathematical Foundations of Quantitative Stereology", in: *Stereology and Quantitative Metallography*, Pellissier, G. E., Purdy, S. M. (Eds.), ASTM Special Technical Publication STP 504. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, pp. 3–38.

Hilliard, J. E. (1972), "Stereology: An Experimental Viewpoint", in: *Proc. Symp. on Statistical and Probabilistic Problems in Metallurgy:* Nicholson, W. L. (Ed.), Special Supplement to Advances in Applied Probabilities. Seattle: Applied Probability Trust, pp. 92–111.

Exner, H. E. (1972), "Analysis of Grain- and Particle-Size Distributions in Metallic Materials", *Int. Met. Rev. 17*, 25–41.

DeHoff, R. T. (1972), "The Dynamics of Microstructural Change", in: *Treatise on Materials Science*

and Technology, Vol. 1: Hermann, H. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 277–292.

Proceedings of Meetings and Special Publications

4th European Symposium for Stereology, Göteborg 1985: Kalisnik, M. (Ed.). *Acta Stereol. 5(2)*. Ljubljana: University Press (1986).

Stereology 6: Selected Papers from the 6th International Congress for Stereology, Gainesville, 1983: DeHoff, R. T., Howard, V. V. (Eds.). London: Royal Microscopical Society (1984).

Stereology 82: Selected Papers from the ISS Symposium, Sheffield 1982. *J. Microsc. 131(3)*. London: Royal Microscopical Society (1983).

3rd European Symposium for Stereology: Contemporary Stereology, Ljubljana 1981: Kalisnik, M. (Ed.). *Stereol. Iugosl. 3, Suppl. 1*. Ljubljana: University Press (1981).

Proceedings of an International Symposium on Quantitative Metallography, Florence 1978. Milan: Associatione Italiana di Metallurgia AIM (1978).

Geometrical Probability and Biological Structures: Buffon's 200th Anniversary: Miles, R. E., Serra, J. (Eds.), Lecture Notes in Biomathematics, No. 23. Berlin: Springer (1978).

Proceedings of the Symposium on Statistical and Probabilistic Problems in Metallurgy: Nicholson, W. L. (Ed.), Special Supplement to Advances in Applied Probability. Seattle: Applied Probability Trust (1972).

Stereology and Quantitative Metallography: Pellissier, G. E., Purdy, S. M. (Eds.). ASTM Special Technical Publication STP 504. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials (1972).

Quantitative Methods in Stereology, Proceedings of a Symposium in Wiesbaden, Germany 1965: Weibel, E. R., Elias, H. (Eds.). Berlin: Springer (1967).

Congress Proceedings of the International Society for Stereology

8th International Congress for Stereology, Irvine 1991: Archambeau, J. O., McMillan, P. J., Pajer, Z., Stiblar-Martincic, D. (Eds.). *Acta Stereol. 11, Suppl. I and II*. Ljubljana: Yugoslav Association of Anatomists (1992).

7th International Congress for Stereology, Caen 1986: Chermant, J. L. (Ed.). *Acta Stereol. 6, Suppl. I and II*. Ljubljana: Yugoslav Association of Anatomists (1987).

6th International Congress for Stereology, Gainesville 1983: Kalisnik, M. (Ed.). *Acta Stereol. 2, Suppl. I*. Ljubljana: Yugoslav Association of Anatomists (1983).

5th International Congress for Stereology, Salzburg 1979: Adam, A., Bernroider, G., Haug, H. (Eds.). *Mikroskopie 37*. Vienna: Georg Fromme Verlag (1980).

4th International Congress for Stereology, Gaithersburg 1975: Underwood, E. E., De Wit, R., Moore, G. A. (Eds.), National Bureau of Standards, Special Publication 431. Washington, DC: US Government Printing Office (1976).

3rd International Congress for Stereology, Bern 1971: Weibel, E. R., Meek, H. G., Ralph, B., Enchlin, P., Ross, R. (Eds.). Oxford: Blackwell (1972).

2nd International Congress for Stereology, Chicago 1967: Elias, H. (Ed.). Berlin: Springer (1967).

1st International Congress for Stereology, Vienna 1963. Reprinted by International Society for Stereology, Haug, H. (Ed.). Lübeck: Private Printing (1979).

Journals with Papers and Reviews on Image Analysis, Stereology and Microstructural Research

Acta Stereologica, published for the International Society for Stereology by the Yugoslav Association of Anatomists, Ljubljana, Slovenia.

Journal of Computer Assisted Microscopy, Plenum Publishing Corporation, New York.

Journal of Microscopy, published for the Royal Microscopical Society by Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Microscopica Acta, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.

Practical Metallography, Carl Hanser Verlag, Munich.

16 电子探针显微分析

Eric Lifshin

General Electric R & D Center, Schenectady, New York, U. S. A.

(徐乐英 译)

目录

16.1 引言 …… 311
16.2 一般工作原理 …… 311
16.3 X 射线的发生 …… 313
16.3.1 特征线 …… 313
16.3.2 X 射线连续谱 …… 314
16.4 X 射线的空间分辨能力 …… 316
16.4.1 电子探针的尺寸和 X 射线的产额 …… 316
16.4.2 Monte Carlo 计算 …… 317
16.4.3 深度分布 $\phi(\rho z)$ 曲线 …… 318
16.5 X 射线的探测 …… 319
16.5.1 晶体衍射谱仪 …… 319
16.5.1.1 基本工作原理 …… 319
16.5.1.2 谱仪设计 …… 319
16.5.1.3 正比计数器 …… 322
16.5.1.4 性能 …… 323
16.5.2 固体 X 射线探测器 …… 324
16.5.2.1 基本工作原理 …… 324
16.5.2.2 能量分辨率 …… 325
16.5.2.3 探测器电子学 …… 326
16.5.2.4 多道分析器 …… 328
16.5.2.5 谱线中的非真实部分 …… 331
16.5.3 晶体谱仪和固体 X 射线探测器的比较 …… 333
16.5.3.1 一般见解 …… 333
16.5.3.2 分辨率和收集效率 …… 334
16.5.3.3 计数率的上限和数据收集时间 …… 334
16.5.3.4 空间分辨本领 …… 335
16.5.3.5 伪峰(非真实谱) …… 336
16.5.3.6 价格和易操作 …… 336
16.5.3.7 定性和定量分析的性能 …… 336
16.6 定量分析 …… 337
16.6.1 引言 …… 337
16.6.2 实验条件 …… 338

16.6.3 数据预处理 …… 339
16.6.3.1 死时间修正 …… 339
16.6.3.2 背景扣除 …… 340
16.6.4 半经验方法 …… 341
16.6.5 ZAF 法 …… 342
16.6.5.1 修正因子的一般描述 …… 342
16.6.5.2 原子序数修正 …… 343
16.6.5.3 吸收修正 …… 344
16.6.5.4 二次荧光 …… 345
16.6.5.5 迭代 …… 346
16.6.5.6 ZAF 法的准确性 …… 347
16.6.6 $\phi(\rho z)$方法 …… 348
16.7 低原子序数元素的分析 …… 351
16.7.1 特殊要求 …… 351
16.7.2 吸收效应 …… 352
16.7.3 探测器的要求 …… 353
16.7.4 降低C污染 …… 353
16.7.5 化学键效应 …… 354
16.7.6 低Z元素的定量分析 …… 355
16.8 X射线计数统计学与精度 …… 356
16.8.1 痕量元素的分析 …… 358
16.9 无标分析 …… 358
16.10 薄膜分析 …… 359
16.11 特殊几何条件 …… 360
16.11.1 倾斜样品 …… 360
16.11.2 颗粒 …… 360
16.11.3 粗糙表面 …… 361
16.12 应用 …… 362
16.13 参考文献 …… 364

符号与缩语表

A	原子量；吸收修正（ZAF 法）
A_i	元素 i 的原子量
C	电容
C_d	探测器电容
C_i	元素 i 的重量百分浓度
C_{MDL}	可探测的最小重量百分浓度
d	面间距

E	电子能量
$\bar{e}$	产生一个电子-离子对所需的能量
E_c	激发电压
E_{FWHM}	用能量表示的 FWHM(半高宽)
E_N	电子噪声
$\bar{e}_s$	产生一个电子-空穴对的平均能量
E_x	X 射线光子能量
E_0	入射电子能量;探测器在零电容时能量分布的半高宽
E_ν	频率为 ν 的电子能量
E_σ	探测器中能量分布的半高宽
ΔE	半高宽处的能量
$f(\chi)$	强度比 I_g/I_m
F	Fano 因子;二次荧光修正(*ZAF* 法)
I	X 射线强度
I_A	A 元素某一谱线的强度
I_A^0	在标样上测量的 I_A
I_A^S	二次荧光强度
$I_{bg}, I_{A(bg)}$	背景 X 射线强度;样品 A 上测定的背景
I_c	特征 X 射线强度
$\bar{I}_c$	记录的平均计数
I_g	样品中的发生强度
I_m	测量强度
$I_{bulk}, I_{particle}$	分别为块状和颗粒的 X 射线强度
I_0	X 射线发生强度
J	平均离化势
K, K_i	强度比,元素 i 的强度比
K_c	常数
$K_{calc,exp}$	分别为计算的和实验测定的 K 值
M	能量与外部电容曲线的斜率
n, l, m, j	量子数
n	整数,电子-空穴对的平均数
$\bar{n}$	离子-电子对的平均数
N_A	元素 A 标样的一次离化数
N_{AB}	含元素 A,B 的样品的一次离化数
n_A	每立方厘米中 A 原子的数目
N_0	阿伏伽德罗常量
P_A	K_α 在总发射光子中的份额
P_{ij}	常数

P_E	能量为 E 处的收集效率的份额
P_0	最大碰撞参数
$P_0\sqrt{Y}$	碰撞参数
Q,Q_A	离化截面，元素 A 的离化截面
R	穿透深度；聚焦圆的半径电阻背散射因子
r_A	元素 A 的吸收边跃迁比
R_i	元素或组分 i 的背散射因子
R_B	Bethe 行程
S,S_i	电子阻止本领，元素或组分 i 的电子阻止本领
U_i	元素 i 的过压比
Y	0 和 1 之间的随机数
z	深度，吸收体厚度
Z	原子序数，原子序数修正（ZAF 法）
α,β	高斯参数
θ	入射角
θ'	倾斜角
λ	波长
λ_{swl}	短波限
μ/ρ	质量吸收系数
$(\mu/\rho)_A^B$	元素 B 对 A 辐射的 (μ/ρ)（质量吸收系数）
$(\mu/\rho)_{spec}^B$	样品对 B 辐射的 (μ/ρ)（质量吸收系数）
ρ	吸收体的密度
σ,σ_c	标准偏差
σ_A	元素 A 的测量强度比 K 的标准偏差
σ_x	X 射线光子能量的标准偏差
τ	死时间
$\phi(\rho z)$	深度分布函数
ϕ	散射角
χ	$(\mu/\rho)\mathrm{cosec}\psi$
ψ	探测器的出射角
ω,ω_A	荧光产额，元素 A 的荧光产额
ADC	模数转换
CDS	晶体衍射谱仪
CER	蜡醇盐
CRT	阴极射线管
DC	直流电
EDS	能谱仪
EMA	电子探针分析仪

FET	场效应管
FWHM	半高宽
FWTM	最大值 1/10 处的宽度
KAP	邻苯二甲酸氢钾
LDEB	层状人造微结构(多层膜晶体)
LDEI	层状人造微结构(多层膜晶体)
MCA	多道分析器
MYR	肉豆蔻酸
PAP	Pouchou and Pichoir(修正模型)
PET	$C(CH_2OH)_4$ 季戊四醇
ppm	百万分率
RAP	邻苯二甲酸氢铷
ROI	有兴趣的区域(测量区域)
SCA	单道分析器
SEM	扫描电子显微镜
STE	硬脂酸铅
WDS	波谱仪(晶体分光谱仪)

• p. 356 •

16.1 引　言

此章的目的是讲述电子探针显微分析仪器(EMA)的工作原理及应用。EMA 与第 3 章中讲述的扫描电镜(SEM)有很密切的关系，然而，就当初研制的目的来说却是完全不同的。第一台商品 EMA 出现在 50 年代后期，比扫描电镜早 5 年。Raymond Castaing (1951)在巴黎大学发表的 Ph. D. 论文中论述了电子探针的基本概念。他讲述了自己设计并制造的仪器的结构，由他发展并一直沿用至今的定量分析方法的基础工作，并展示了首批应用研究工作。电子探针仪中的探针形成及成像原理是与 SEM 相似的，其中包括产生一束聚集得很细的电子束的电子光学柱体，一个扫描系统，一个或几个电子探测器，和包括一个阴极射线管(CRT)的显示系统。EMA 与 SEM 不同的是，前者着重微区成分分析，而后者主要用作图像观察。EMA 和 SEM 中作微区化学成分分析都基于测量电子束激发产生的 X 射线。这些 X 射线的标定和测量可以用能谱仪(EDS)或晶体分光谱仪(CDS)，后者有时称作波谱仪(WDS)。

虽然，近年来 SEM 配上 EDS 系统这种配置的仪器使用日益广泛，但请记住，由于 EMA 本身的一些特点，使它在做微区成分分析上的优越性明显地胜过 SEM。EMA 一般配几道 CDS，并有非常稳定的样品台和电子光学系统。这种设计，使它进行元素定量分析的准确性较高，有利于轻元素的定性和定量分析，在痕量元素分析上更显著地优于 EDS。因为 EMA 和 SEM 上配置 EDS 也有一定的优点，所以本章将详细介绍这两种技术，及它们各自的适用范围。希望对材料科学家及其它领域需要进行微米尺度化学成分分析的朋友们都有所裨益。

• p. 357 •

16.2 一般工作原理

EMA 的基本工作原理示于图 16-1。包括电子枪和磁透镜的电子光学柱体，一个样品室和几个探测器，系统的真空至少为 1.33×10^{-3}Pa(10^{-5}mmHg)。直接加热灯丝，以获得一个电子源，灯丝相对于阳极处于负高压，通常为 5－30kV，阳极接地。阳极和灯丝之间加一个栅帽，它比灯丝的电压稍低一点。这样，从灯丝引向阳极的电子被栅帽的电场聚焦成一个约 100μm 量级的斑点。这个斑点常称交叉斑，是电磁透镜的物面，磁透镜可将其缩小到几百纳米。在 SEM 中，用于成像的探针尺寸可到 10nm 或者更小些。聚焦电子束轰击试样时，可得到许多信息，包括背散射电子，二次电子及 X 射线。电子信息最初用来得到样品的形貌图像。虽然背散射电子的发射随原子序数变化，所以背散射电子像也能给出一些化学成分的信息。然而，X 射线像才是真正的元素分布像，用它可以进行定性甚至定量分析。从样品发射出来的 X 射线用 CDS 或 EDS 系统来检测，此方法将在后及面详述，每种能量的 X 射线的强度用一定标器、计数率计来测定或显示。当电子束在样品上扫描时，X 射线信号就送到 CRT 上，用以显示 X 射线强度与位置的关系，用以得到每个元素的空间分布图，称作 X 射线图(X-ray maps)。

能够将电子束置于欲分析的位置上是一件很了不起的事情。无论是现代的还是早期的电子探针仪中,都配置一个同轴光学显微镜,有了它就可以在电于束轰击的同时观察样品。确定电子束位置有两个方法。一个是利用一个能发射阴极荧光的样品,如金刚石上观察发光点。另一个方法是利用沾污斑,沾污斑是因为系统中的碳氢化合物,在电子束作用下发生分解,而沉积在样品表面上的碳。在新鲜的抛光金属表面上很易获得。阴极发光样品除金刚石外,还有典型的矿物样品,在电子束轰击时都发射可见光。这两种方法都能得到电子束存在的证明。将同轴光学显微镜的十字叉丝移到上述标记点,这就是电子束的位置。因为系统中的部件及电子元件等在长时间工作时,都可能使电子束位置发生飘移,所以要定期检查其位置。应该指出,电子探针中使用的同轴光学显微镜的放大倍数一般为几百倍。这个倍率对标定微米尺寸的区域是适宜的,但要观察样品的全貌时就嫌太高了。有些新的仪器上,配上一个低倍的非同轴显微镜。

• p. 358 •

尽管早期 EMA 都只依靠光学显微镜来进行形貌观察和定位,而现在已用上 SEM 成像方式的现代化系统。如图 16-1 所示,在末级透镜中间或下面装一组扫描线圈,用来对样品进行光栅式扫描。这一过程与电子束跨过电视机的表面扫描相似。电子束与样品交互作用中,产生的任何一个信息,都可用来调制一个同步扫描的 CRT 的亮度,从而由所选择的信息在样品表面上逐点变化的基础上得到一幅图像。用得较多的是二次电子。因为随表面形貌的变化,二次电于发射的变化很大,它的产额高,探测效率也高。关于二次电子的发射原理,及影响二次电子发射的因素已在 2A 卷第 3 章中详述。扫描的速度是可变的。在普通显示系统中用一个长余辉荧光屏使图像能保留较长时间,而观察到其全貌。为得到

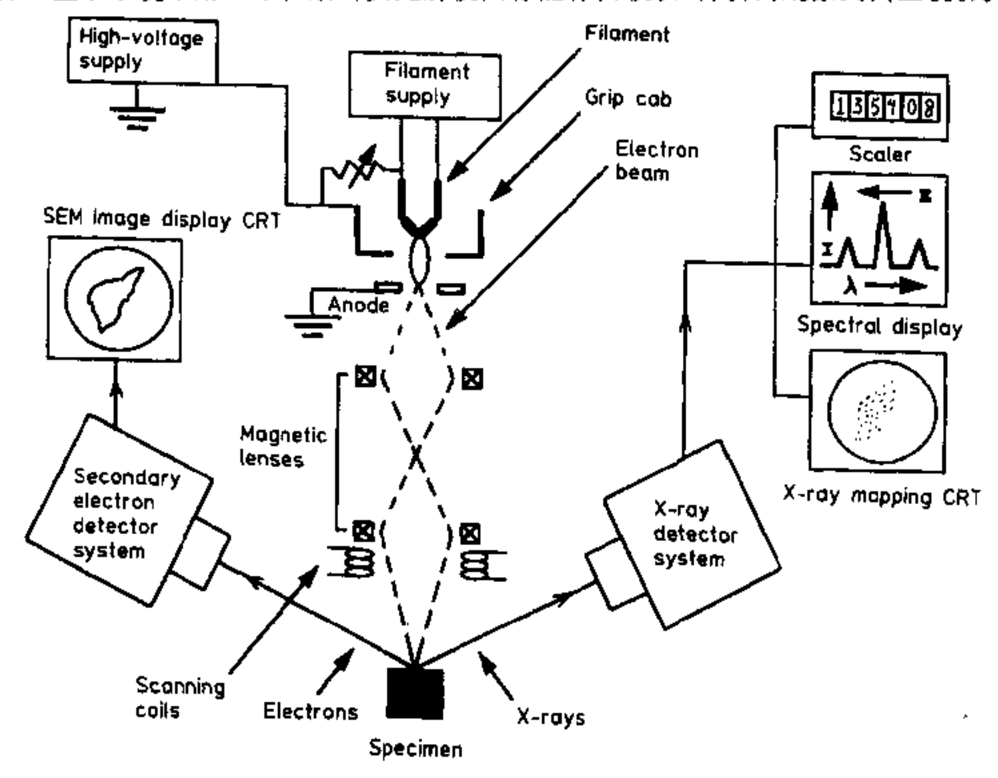


图 16-1 电子探针显微分析仪

噪声最低的图像，应作慢速扫描。用数字图像技术，则可将每一幅扫描像储存起来以得到整幅图像。这时可用快速扫描，并采用讯号平均值。为使样品从一个位置移到另一位置，而图像不发生不连续的跳跃，则可用 TV 速率的快速扫描。图像的放大倍数为电子束在 CRT 上的扫描距离与电子束在样品上扫描距离的简单比值。在保持 CRT 上扫描距离不变时，要增加放大倍数，就要减小电子束在样品上的扫描距离。因为电子束的大小限制其分辨本领，因此，上述扫描距离也不能无限制地缩小。这就如光栅在样品上不断减少一样，当扫描距离接近电子束直径时，相邻的两次扫描开始重叠，图像就会模糊不清。

• p. 359 •

空间分辨本领不单取决于电子束的大小，更取决于电子束与样品交互作用所产生的讯号的发生区大小。如前面指出的，在 SEM 或装有扫描装置的 EMA 仪器中，电子束尺寸可达 10nm，二次电子产生的体积靠近表面，与电子束尺寸差不多。二次电子像的放大倍数可达 1 万至 2 万倍。在装有扫描附件的 EMA 上也可以得到相似的图像，在 CRT 的余辉像上，可以看到你要选择的位置，这时，再把系统转到定点模式，就可以把分析点移到你选定的地方。不过这儿要强调，X 射线的发生体积典型的为 1μm 或更大些，它取决于仪器分析条件。因此，除非在十分特殊的条件下，对于块状材料的抛光截面，X 射线的空间分辨本领都要超过 1μm。之所以要强调这一点，是因为不要以为 SEM 像上可分辨的点，就可以进行化学成分分析。而用光学显微镜来选区时，就不存在这一问题，因为光学显微镜的分析本领一般也为 1μm 左右。

16.3 X 射线的发生

16.3.1 特征线

• p. 360 •

在 EMA 或 SEM 中能进行化学成分分析，是因为从一个元素发出的特征 X 射线的波长 λ 与其原子序数 Z 之间有一个简单而特殊的关系。这是 Mosely(1913)首先发现的，他指出，对 K 辐射

$$Z \propto \lambda^{-1/2} \tag{16-1}$$

在图 16-2 中描述了特征 X 射线的由来。假如一束电子具有超过原子的激发势(图 16-3 所示的束缚电子结合能)的能量入射到样品上，那么这个束缚电子就能从母体原子发射出来，同时在其轨道上留下一个空位。于是，这个原子就处于激发态，而其轨道上的空位很快就会被另一个电子填满，此弛豫过程释放的能量相当于两电子轨道能量之差。能量的释放有两种方式，即发射 X 射线光子或发射俄歇电子。俄歇电子的发射是因为此能量给与了另一个轨道电子，使其脱离原子面发射

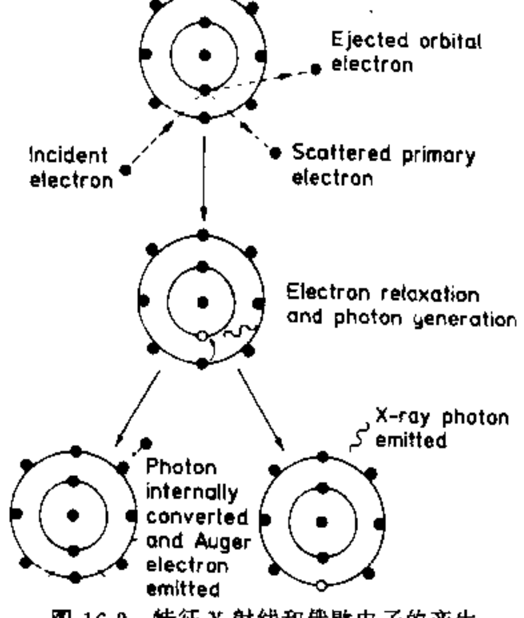


图 16-2 特征 X 射线和俄歇电子的产生

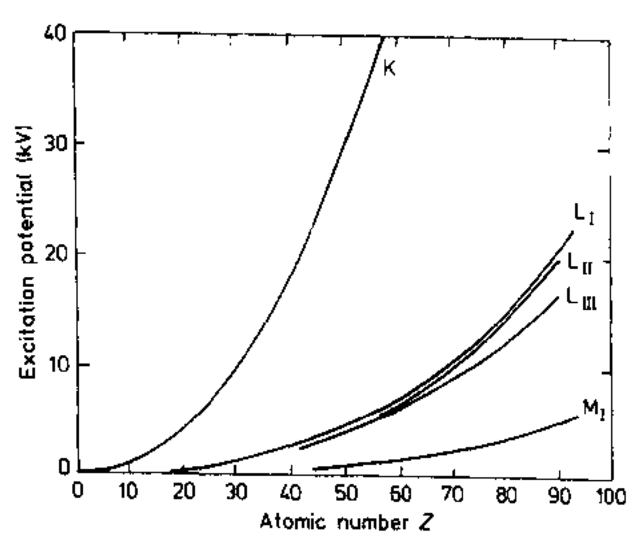


图 16-3　激发能量与原子序数的函数关系

出来。弛豫过程中产生 X 射线光子的份额，(另一部分是发射俄歇电子)，称为荧光产额 ω，这个值的大小与原子序和发生离化的轨道有密切关系，请看图 16-4，符号 K，L 和 M 对应于主量子数值 $n=1,2$ 或 3。

• p. 361 •

根据能量大小和 Pouli 不相容原理确定元素中电子的排列。Pouli 不相容原理指出，不能有两个电子可以处于四个量子数 n、l、m 和 j 完全相同的状态。图 16-5 给出了各种谱线跃迁的详细情况及谱线的名称，能够观察到的跃迁必须符合选择定则：$n\geqslant\pm1$ 和 $j\geqslant\pm1,0$。在一般的分析中，虽然都愿意选用强度较高的线，如 K_α，K_β，L_α和 M_α 等。但在分析多组分的系统时，必须要注意，材料中所有的谱线都会发射出来，使谱线十分复杂。这时，选用高分辨的谱仪，才有可能避免谱线重叠，以及谱峰鉴定中出现差错。在选择分析线系时，首先必须考虑入射电子的能量必须超过激发能，过压比最好大于 2。使用 20kV 到 30kV 工作电压时，大约可以分析周期表前三分之一元素的 K 系谱线，周期表中间三分之一的 L 系谱线，及周期后部三分之一的 M 系谱线。

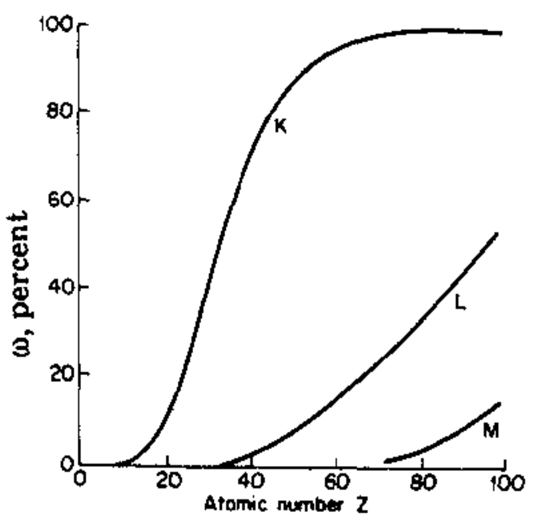


图 16-4　荧光产额 ω 与原子序数的关系

• p. 362 •

16.3.2　X 射线连续谱

在电子束轰击样品时，连续辐射或称轫致辐射叠加在特征谱上同时发射。这种连续辐射的产生，是电子进入样品不断损失能量并改变运动方向的结果。在经典理论中用电子速度矢量的改变(减速)来描述这种发射。图 16-6 显示了以三个不同的加速电压轰击 Mo 靶时得到的发射谱。在 10kV 和 20kV 时，只观察到比较宽的连续辐射，因为此时入射电子能量不足以激发 Mo 的 K 层电子。图中的 λ_{swl}为短波限，它相当于电子将全部能量都转换成电磁辐射 X 射线的能量。能量与波长之间的关系用下列公式表示：

$$E=\frac{12.3981}{\lambda} \tag{16-2}$$

公式中，E 为用 keV 表示的能量，λ 为用埃(相当于 0.1nm)表示的波长。没有观察到波长比 λ_{swl}更短的 X 射线。入射电子能量足够高(30keV)时，出现了明锐的特征谱线。对 Mo 面

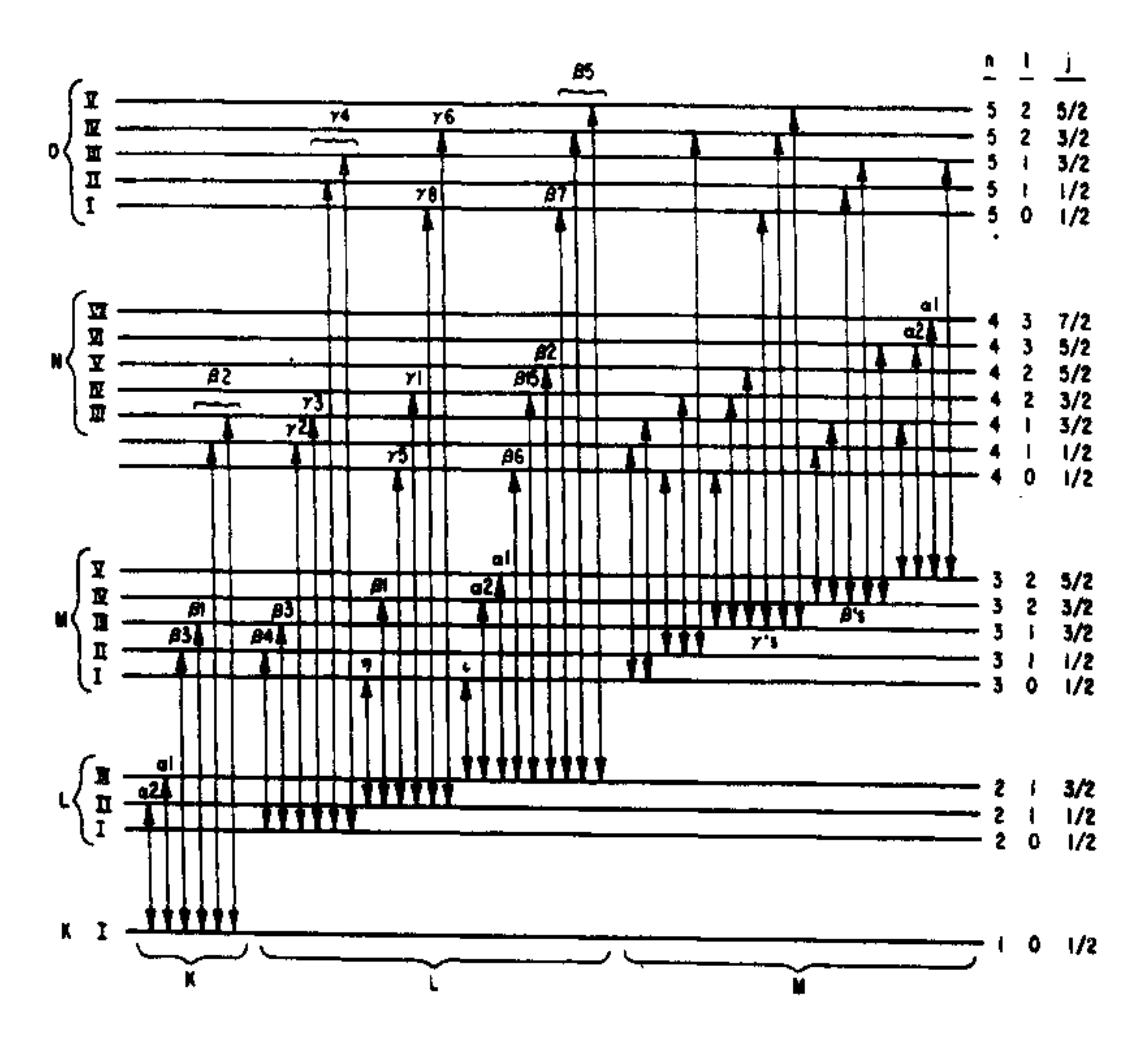


图 16-5　描述各种跃迁产生的谱线的名称

言，20keV 多一点就可激发其 K 系特征线。波长较长的 L 系等特征线在长波区，没在图上显示。

连续谱是背景的主要来源，因而也是限制 X 射线检测灵敏度的主要因素。Kramer 在 1923 年提出了一个描述连续谱分布的 Kramer 定律。后来，Green 和 Cosslett(1961)给出了下列表示式：

$$dI_{bg} = 2.76 \times 10^{-6} Z \frac{E_0 - E_\nu}{E_\nu} dE_\nu \tag{16-3}$$

式中，Z 是原子序数，dI_{bg}是每个能量为 E_0 的入射电子所激发的，能量从 E_ν 到 $E_\nu+dE_\nu$ 范围内的连续 X 射线光子的总数，能量均以 keV 表示。用每秒计数表示的所测量的背景，还与探测器的类型和位置有关，还必须考虑吸收效应。

为了比较，下面给出由 Worthington 和 Tomlin(1956)用实验测定得到的特征线强度 I_c 的表示式

$$I_c = K_c(E_0 - E_c)^n \left(\frac{\text{counts}}{\text{s}}\right) \tag{16-4}$$

式中，E_c 为特征线的激发电压，K_c 因元素而异，当 $E_0/E_c>3$ 或 4 时，n 为 1.7。

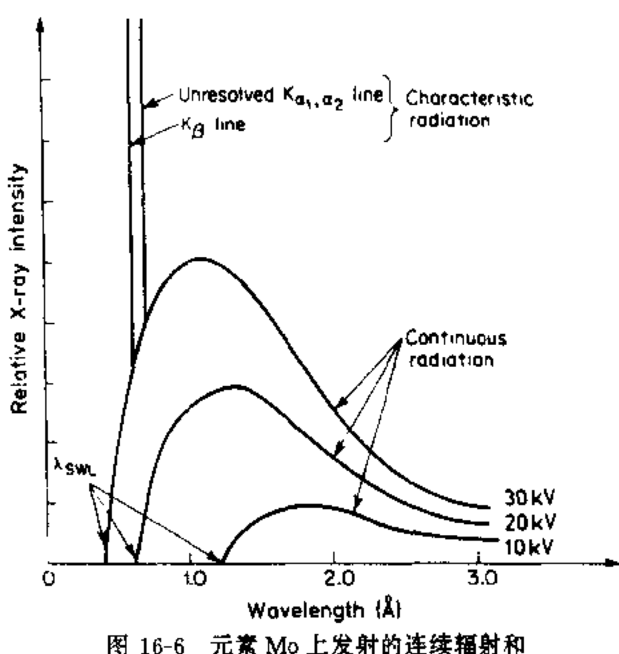


图 16-6 元素 Mo 上发射的连续辐射和特征辐射与加速电压的关系示意图

由上面两个公式可以看到，特征线强度 I 和峰背比 I_c/I_{bg} 是随过压比的增加而增大的，因此提高加速电压可以使峰背比增加。但与此同时，由于电子束穿透深度增大，而影响空间分辨本领，而且又增加了吸收效应。通常认为，这个过压比的最佳值至少为 2，当然这只是一般原则。对于具体样品，还要考虑其它因素，如电子束的穿透深度(空间分辨本领)，吸收效应，二次荧光，以及连续谱的形状等，这些东西都影响操作条件的选择。

16.4 X 射线的空间分辨能力

16.4.1 电子探针的尺寸和 X 射线的产额

• p. 363 •

在进行 X 射线分析时，有用的 X 射线讯号是直接与探针电流成正比的。又因为在一定条件，探针电流是与探针直径的 8/3 次方成正比。因此 X 射线的强度将随电子束尺寸的减小而剧烈地下降。然而，X 射线的产生是一个统计过程，因此，即使电子束变得很小，仍总还有一定的信号。即使在不变的实验条件下，在同一位置的计数，其分布符合高斯分布，标准偏差为计数的平方根。因此，为了得到能与背景区分开的有效特征线的讯号，必须在一定探针尺寸下测量，以保证计数满足统计学的要求。在一般电子枪中，得到最小电子束为 0.5μm 时，束流为 2×10^{-8}A 此时，每秒大约有 10^{11} 个电子轰击试样。即使在足够高的过压比，一万个电子中也只能有一个电子会使内壳层离化。还要考虑荧光产额，如 Cu 的荧光产额为 0.4，也就是说它离化后可发射 CuK_α 光子的几率为 40%。综合所有这些因素，得知从样品上每秒钟可发射 10^6 个 CuK_α 光子，测量时可用任何标准的光子计数方法进行累加，就可行到更多的计数。

单是从统计学来分析，X 射线测量的标准偏差 σ 等于总计数的平方根。因此在 3σ 以内或置信度为 99.7%以内的计数精度为 0.3%。而实际上，一个实用系统的测量精度至少要差四个数量级。因为不管用什么方法，都不可能将 X 光光子全部收集。固体 X 射线探测器的收集效率为 3×10^{-2} 或者更低些。而晶体分光谱仪的收集效率更低，大约为 10^{-4}。还要注意到，我们不是简单地测定 X 射线的存在与否，而是要测定 X 射线谱，特别要测定特征谱线及其相应的背景的波长和强度。最后，上面估算的那些数据是对纯 Cu 而言的。如

果在某种基体中有低含量的 Cu，因为讯号强度是与浓度成正比的，所以还要低。综上所述，为获得足够的置信度，在每一点 X 光计数时间往往要 100s。

从上面的分析得知，为了有较好的空间分辨本领，而又有足够的测量精度，就需要提高探测器收集效率，或提高电子源的亮度。而在测定一个抛光的块状试样时，其 X 射线的空间分辨本领除了与电子束直径有关外，更重要的是要考虑其穿透深度及散射效应。

16.4.2 Monte Carlo 计算

激发体积的形状和大小是与样品的平均原子序数，仪器的工作电压，及电子束的入射角等因素有关。这个值很难用实验来测定。然而，可以用 Monte Carlo 计算来估计某种材料，和一定实验条件下的电子轨迹。图 16-7 中 a—d 是 Bolon(1972)用 Curgenven 和 Duncumb(1971)描述的方法所计算的，在 Au 和 Al 中的电子轨迹。电子轰击样品时，假如能损是连续的，用 Bethe(1930)的减速定律：

$$\frac{dE}{d(\rho z)} = -7.85 \times 10^4 \cdot \frac{Z}{EA \ln[1.166(E/J)]}(\text{keV cm}^2/\text{g}) \tag{16-5}$$

式中，E 是电子能量(keV)，J 为样品的平均离化势，ρ 是吸收体的密度。

• p. 364 •

沿着电子在样品中的路径，得到 Bethe 行程 R_B 为

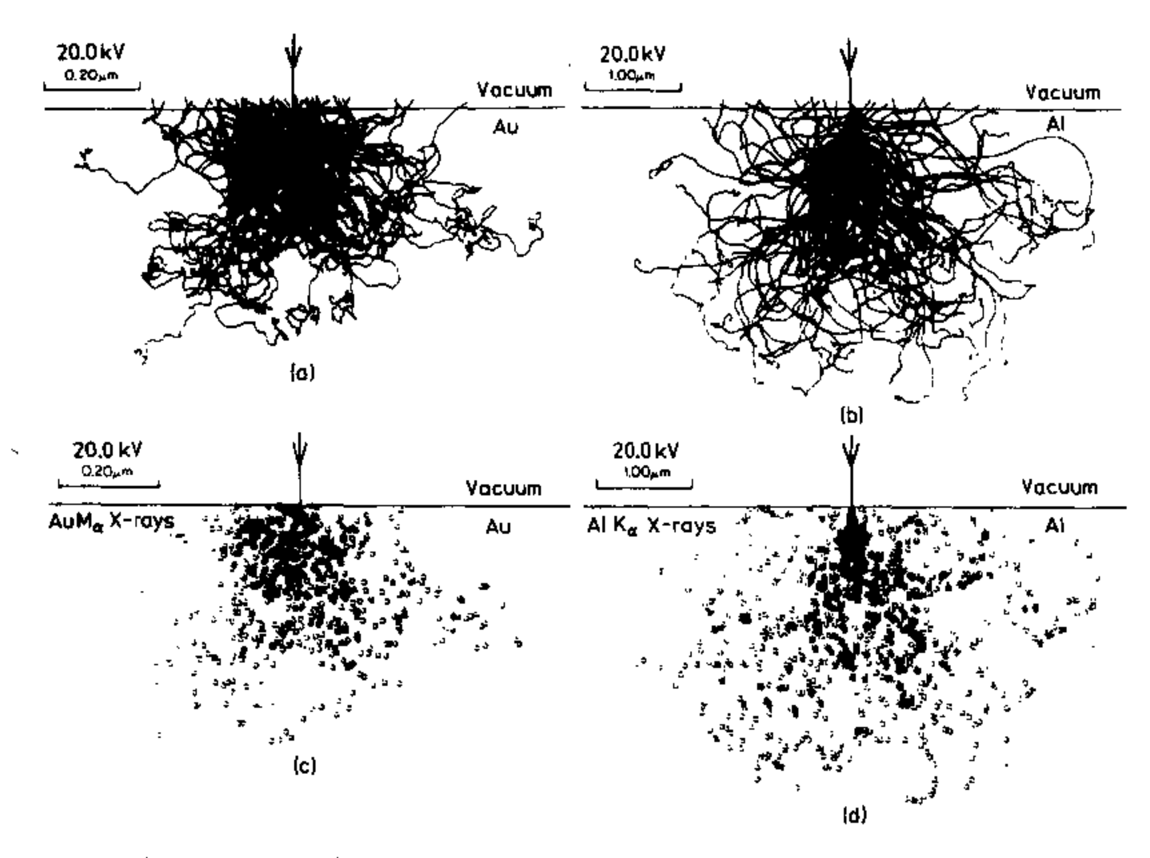


图 16-7 电子轨迹与 X 射线发生的 Monte Carlo 计算。(a) 20 kV 电子在金中的轨迹。(b) 20kV 电子在铝中的轨迹。(c) X 射线的发生：20kV Au M_α。(d) X 射线的发生：20kV Al K_α(由 R. B. Bolon，1972 提供，通用电子研究与开发部)

$$R_{\mathrm{B}} = -\int_{1.03J}^{E_0} \frac{1}{\frac{\mathrm{d}E}{d(\rho z)}} \mathrm{d}E \tag{16-6}$$

此处 E_0 为入射电子的能量。这一行程大于垂直于样品表面的电子穿透深度 R,因为电子的实际行程是曲曲折折的。Curgenven 和 Duncumb(1971)把行程分作 100 步,用 Rutherford 散射公式来计算每一步的散射,他们指出散射角可用下式给出:

$$\cot \phi = \frac{2P_0\sqrt{Y}}{b} \tag{16-7}$$

$P_0\sqrt{y}$ 是碰撞参数,如果不发生碰撞,它就是电子与核的最近距离,$b = 1.44 \times 10^{-2} Z/E$ Å,Y 是一个 0 到 1 的随机数,而 P_0 为最大碰撞参数。

• p. 365 •

散射的方位角也用一个随机数来选择。Worthington 和 Tomlin(1956)用一随机数改进了由 Bethe 方程计算的离化截面 Q,对照它,再来估算沿电子轨迹产生的 X 射线。其离化截面为:

$$Q = \frac{const}{EE_c} \ln \frac{E}{E_c} \tag{16-8}$$

式中,E_c 为临界激发电压。

这个计算当然比更详细的 Monte Carlo 计算简化多了,详细的 Monte Carlo 计算中,或者采用实验散射数据,或者用复杂的理论散射方程(Green,1963;Bishop,1965;Shimizu 和 Murata 1971)。不过只要选择合适的参数 P_0,得到正确的背散射值,得到的结果与详细计算十分相近。要特别指出,图 16-7c 显示,在重的材料如 Au 中 X 射线的发生体积较小,其完全扩散的深度较浅,为一半球形。而在 Al 中则不同,深度较大,体积为梨形(图 16-7d)。还应指出,上面的计算只考虑一次电子束。而实际上,由一次电子束激发产生的特征 X 射线和连续 X 射线,还会产生其它元素的二次荧光辐射,产生这种辐射的区域离电子束轰击点约几个微米。X 射线产生以后,从它产生的地方向各个方向发射,直至它被完全吸收,或者离开样品。X 射线的吸收用 Beer 定律来表示:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\rho z\right) \tag{16-9}$$

这儿 μ/ρ 是质量吸收系数,ρ 是吸收体的密度(g/cm^3),z 为吸收体的厚度(cm),I_0 为 X 射线的发生强度,I 为吸收后的强度。

16.4.3 深度分布 $\phi(\rho z)$ 曲线

为了使用上述方程,就要知道图 16-7 所显示的那种 X 光源的分布形式。然后,再对深度为 z 处的每一个增量 $d(\rho z)$ 的贡献进行积分(图 16-8)。为此,需要一个比较严格的关于所激发射线的深度分布的表示式。当然可以用前面讲 Monte Carlo 法计算,而 Castaing(1951)则是用示踪法首先得到了一批实验数据。图 16-9 中的 $\phi(\rho z)$ 函数代表在示踪层(此处是 Zn 中的 Cu)中测得的 CuK_α 的强度,与在自由空间中与上述示踪层相同的孤立膜上所测的强度之比值。此曲线上起始点的 $\phi(\rho z)$ 大于 1,是背散射电子的贡献。在 Monte Carlo 计算曲线上也如此。在样品中的发生强度 I_g 表示为

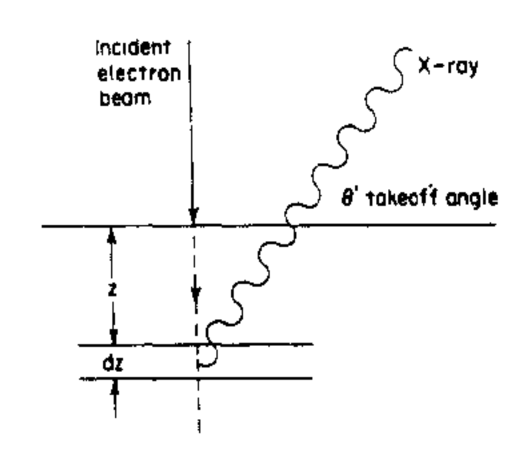
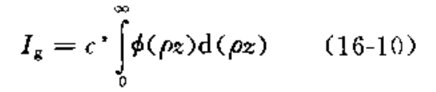


图 16-8 X 射线的发生和吸收的示意图



$$I_g = c^* \int_0^\infty \phi(\rho z) \mathrm{d}(\rho z) \qquad (16\text{-}10)$$

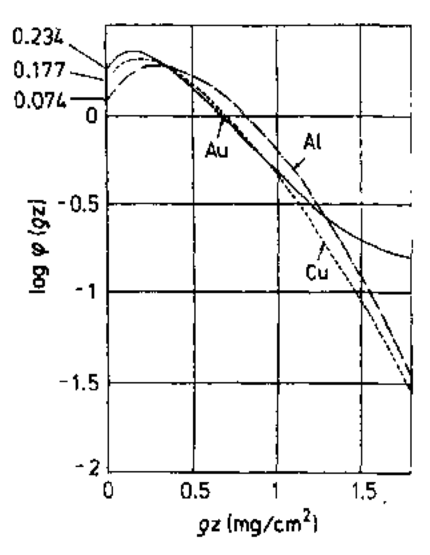


图 16-9 总发射强度的深度分布

(Castaing and Deschamps, 1954)

· p. 366 ·

此处 c^* 为一常数。而实际测量到的强度 I_m，在出射角为 ψ 时则为

$$I_m = c^* \int_0^\infty \phi(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\rho z \operatorname{cosec}\psi\right) \mathrm{d}(\rho z) \qquad (16\text{-}11)$$

这两个强度的比值 I_g/I_m 常称为 $f(\chi)$，这儿 $\chi = (\mu/\rho)\operatorname{cosec}\psi$，它表示样品中发生的 X 射线未被吸收，而被探测器接收到的那一部分。

16.5 X 射线的探测

16.5.1 晶体衍射谱仪

16.5.1.1 基本工作原理

在 EMA 中，晶体衍射谱仪仍是测量 X 射线谱的主要方法。它的主要部件如图 16-10 所示。在样品中发生的 X 射线是射向四面八方的，其中只有一小部分以入射角 θ 到达分光晶体。假如它遵守布拉格衍射定律，那么

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (16\text{-}12)$$

· p. 367 ·

式中，n 为一整数，λ 为 X 射线的波长，d 为分光晶体的面间距，经晶体衍射的 X 射线对准探测器。每一个 X 射线光子被正比计数器检测，它的能量转换成电压脉冲，此脉冲被放大，然后用定标器计数，或用计数率计测量每秒脉冲数，即强度值。因为对于某特定元素，其 X 射线的波长常常是唯一的[方程(16-1)]，定性扫描是测定 X 射线的强度作为 θ 的函数，此结果可用一记录仪显示，也可以数字形式储存起来再显示在 CRT 上。

16.5.1.2 谱仪设计

由布拉格定律得知，对一给定晶体，所能测量的波长范围，最长不能超过 $2d$，而最短

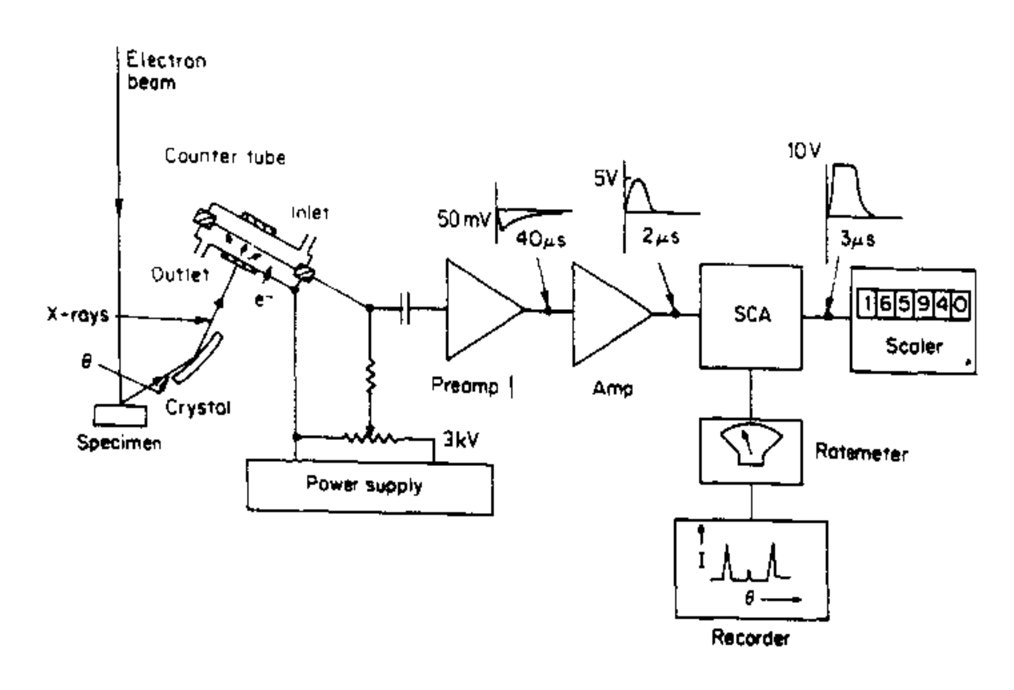


图 16-10　晶体谱仪系统(CDS)的基本工作原理

则取决于其几何设计。为覆盖实用的波长范围从 0.02nm 至 10nm 以上,需要用不同面间距的晶体(表 16-1)。例如包括石英、氟化锂、KAP、TAP、PET 和硬脂酸铅。绝大多数 EMA 配置一块以上的晶体。可在仪器外部控制晶体的转换,以覆盖所要分析的波长范围。配置多道谱仪的话,就可以同时作几种元素的定量分析和元素分布图。

• p. 368 •

为了有效地利用有限的 X 射线讯号,常采用全聚焦谱仪。这种设计中,晶体,X 射线源和探测器需要置于同一个圆上,称聚焦圆(如图 16-11 所示)。进而,晶体要弯曲成使其曲率半径为聚焦圆半径的两倍,以提高其分辨率和强度。此外,还要有一个固定的 X 射线出射角。用一套很精密的机构来控制分光晶体和探测器的运动,使其在改变布拉格角时能始终保证全聚焦的几何条件。定性的谱仪扫描结果如图 16-12 所示,显示 X 光强度作为布拉格角或波长的函数。一旦测出有峰存在,可以由标准的表得知它是什么元素的峰。图中所检测的是高温合金中的一个相。两个波长范围,一个是一些过渡族金属的 K 系谱线,是用 LiF 晶体测量的;另外一个是若干低原子序数的 K 系谱线和高原于序数的 M 系谱线,是用 RAP 晶体测量的。

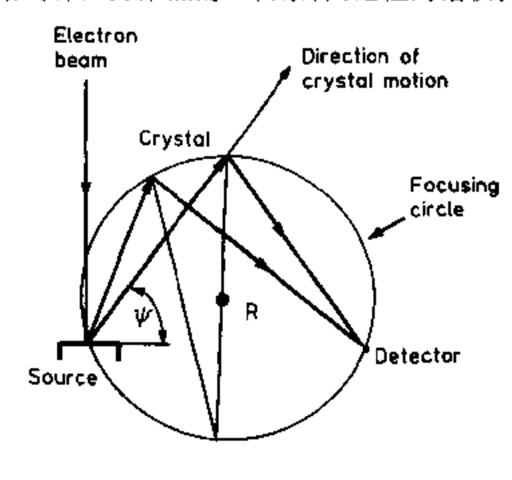


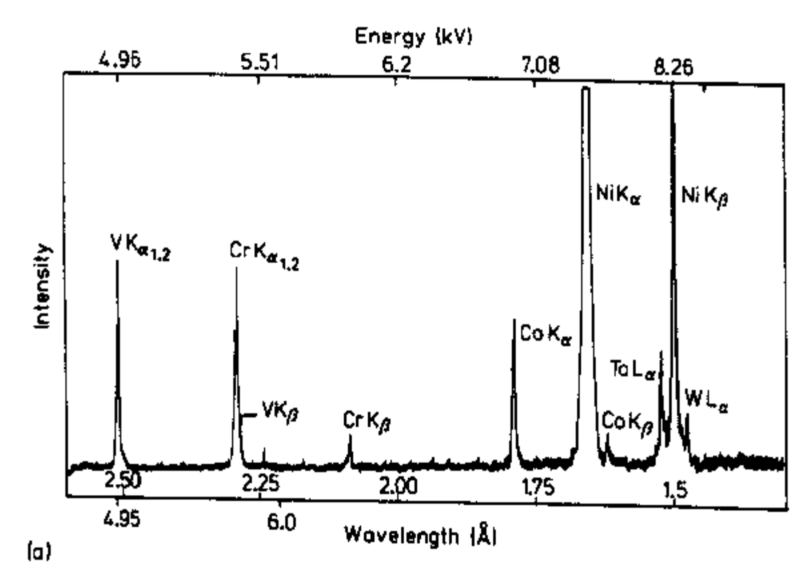
图 16-11　全聚焦 X 射线光学

进行定量分析时,将晶体位置设置在某一元素的谱线位置,然后分别在试样和参考标样上计数,将此信息用不同的定量分析方法,由 X 射线的强度转换成元素的浓度。

表 16-1 分析晶体的分析范围

晶体	2d(Å)	波长范围(Å)	分析范围（原子序数 10 Ne, 20 Ca, 30 Zn, 40 Zr, 50 Sn, 60 Nd, 70 Yb, 80 Hg, 90 Th）
STE	100.4	21.8 ~ 93.0	^{5}B ■ ^{8}O　^{16}S ■ ^{23}V
TAP	25.76	5.58 ~ 23.9	^{8}O ■ ^{15}P　^{24}C ■ ^{41}Nb　^{57}La ■ ^{80}Hg
PET	8.742	1.90 ~ 8.10	^{13}Al ■ ^{26}Fe　^{36}Kr ■ ^{66}Dy ■ ^{92}U
LIF	4.027	0.872 ~ 3.73	^{19}K ■ ^{38}Sr　^{48}Cd ■ ^{70}Yb ■ ^{93}Np
CER	133	28.8 ~ 123	^{4}Be ■ ^{7}N　^{15}P ■ ^{21}Sc
MYR	80.0	17.4 ~ 74.1	^{5}B ■ ^{9}F　^{17}Cl ■ ^{26}Fe
LDEI	60	13.2 ~ 54.7	^{6}C ■ ^{10}Ne　^{19}K ■ ^{29}Cu
RAP	26.12	5.66 ~ 24.2	^{8}O ■ ^{15}P　^{23}V ■ ^{41}Nb　^{57}La ■ ^{80}Hg

Courtesy of JEOL；晶体分析范围■。



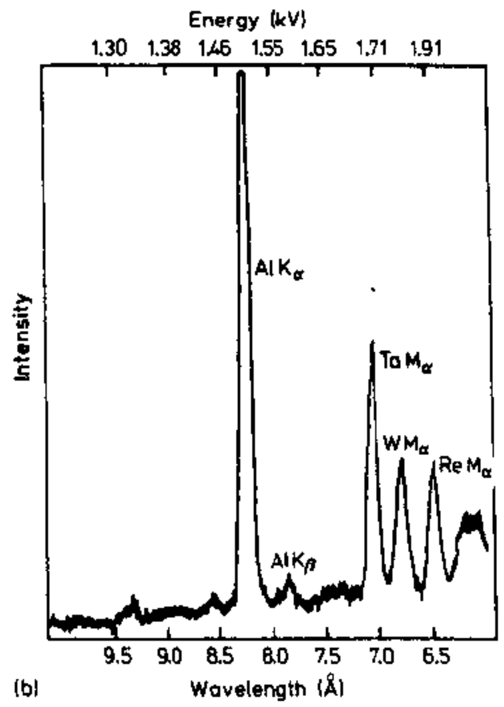


图 16-12 镍基高温合金的晶体衍射谱仪扫描

(a)用 LIF 晶体扫描，(b) 用 RAP 晶体扫描

16.5.1.3　正比计数器

• p. 369 •

当X射线从分析晶体上衍射出来，必须用一种能吸收它们的能量的探测器，把它们转变为可读的测量讯号，然后才能得知其存在。图16-10中的探测器是一个充气型的正比计数器。所充气体通常为90%氩和10%甲烷的混合气。每个能量为E_x的光子穿过一个吸收很小的薄窗进入计数器，其能量转换成一个光电子，它使气体离化，而产生平均数为$\bar{n}$的电子-离子对：

$$\bar{n} = \frac{E_x}{\bar{e}} \tag{16-13}$$

$\bar{e}$为产生一个电子-离子对所需的能量，对Ar为27eV。

具有几千电子伏特的X射线光子，只能产生几百个电子-离子对。计数器内部若没有放大的话，就需要一个噪声十分低的前置放大器，才有可能检测到此信号。如果在计数器的中心丝上加上足够高的电压，电子向它运动时会获得足够的能量产生二次离化，总的电荷收集量可增加到10^4-10^6倍。这么强的讯号就不难检测了。正比计数器的气体放大因子与计数管的几何设计，所充气体的类型和压力，以及阳极丝上所加电压的高低等有关。通常加的电压尽量低一些，以避免增益随计数率发生飘移。但又不能太低，以保证收集的电荷至少要比室温下前置放大器的噪声大几个数量级。从前置放大器出来的脉冲再经主放大器进一步整形和放大，这时得到的脉冲幅值大约在0—10V之间。图16-13显示了在接到放大器输出端上的示波器上得到的脉冲形状。要强调一点，主放大器输出脉冲的平均振幅是与入射X射线的能量成正比的。所以，一束多能量的光子进入计数器，会产生不同振幅的脉冲组成的一个谱。在主放大器后面接一个多道分析器，就可显示这些谱线，如图16-14中的CrK_α。用百分数来表示正比计数器的分辨率为

$$\%\text{resolution} = \frac{\Delta E}{E}100\% \tag{16-14}$$

式中，ΔE为峰的半高宽。

• p. 370 •

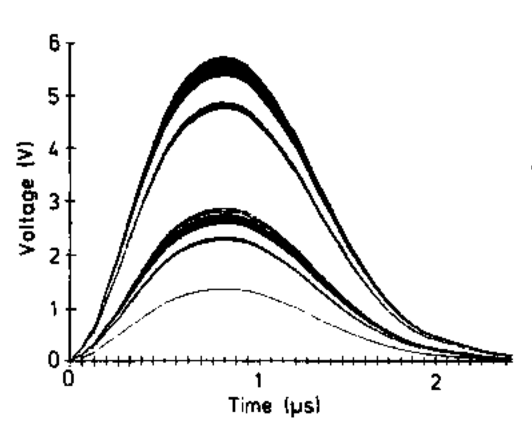


图16-13　放大器脉冲形状的图形表示

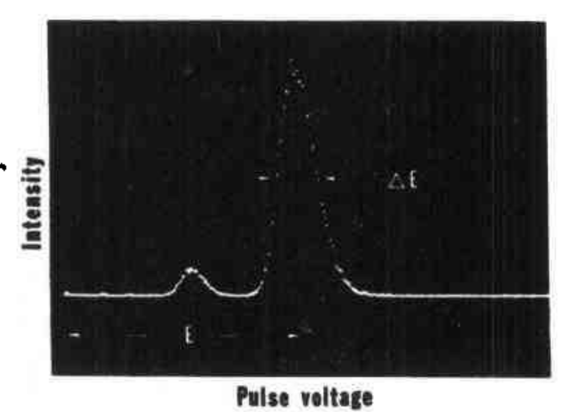


图16-14　在一个波谱仪上从一流气正比计数器得到的CrK_α的脉冲振幅分布，用多道分析器显示

根据这一定义，由图 16-14 所给出的结果，此计数管的分辨率为 20%。实际上，用这个方法来测定此值会产生一些误解，因为脉冲分布有一个很大的低压拖尾，它会妨碍用脉冲高度分析器去降低噪声。拖尾的产生可能是计数管丝的污染，或者是电子学上的脉冲重叠。计数率小于每秒 5 000 时，可以得到如图 16-14 那样的脉冲谱。早期的仪器，为避免计数率太高时的增益飘移，必须采用较低的计数率。而现在的仪器，只要维护得好，计数率高于每秒 50 000，也可不发生飘移。在图 16-14 中，能量较低处的峰为逃逸峰。它是入射 X 光光子在计数管内激发 Ar 的荧光产生的。由入射光子激发的 Ar 的 K_α 辐射，若不被计数管再吸收，那么在计数器内产生的一次电子的总数就减少，于是就有一个峰出现在能量稍低的位置，这就是逃逸峰。

幸好晶体谱仪的分辨并不取决于正比计数器，而取决于分析晶体。它的分辨率要比正比计数器高几个数量级。换言之，当分析晶体把波长选好之后，计数管只作测量 X 射线的讯号用。虽然如此，放大器输出脉冲的电压与入射光子能量的正比关系有时还是有用的。当有高次衍射（布拉格公式中 $n>1$）和所测定的一次衍射峰重叠时，就可用单道分析器（SCA）进行鉴别。SCA 有两个作用：第一，它作为一个甄别器，让事先设置好电压值的脉冲通过；第二为满足甄别器的要求，这些脉冲被转变成了具有固定高度和时间宽度的标准脉冲，以便与定标器、计数率计或扫描显示系统相匹配。虽然 SCA 常常用来降低噪声和消除高次衍射（实际上高次衍射更多地对连续背景有干扰，与特征线重叠较少）。然而，在进行定量分析时，甄别器的使用要加小心，如果不小心，会发生脉冲分布随计数率的飘移。

16.5.1.4 性能

用晶体谱仪，可检测 Be 以上的元素。最小检测极限因元素而异，也与操作条件及基体的成分有关。在最佳条件下，可检测小于 50×10^{-6}的浓度。不过要求谱仪调至要分析的波长位置，计数十分钟以上。定性分析用谱仪扫描需要几分钟到几小时，这取决于要求的灵敏度。

通常还可作 X 射线的线扫描，用计数率计的输出给出某一元素在样品上的分布，这儿可以让电子束在样品上扫描，也可固定电子束，而样品台作机械扫描。采用前一种方式，即电子束扫描时，若放大倍数太低，也就是电子束在样品上扫描而积太大时，会使 X 射线源离开聚集圆，谱仪就不聚集了。用后一种方式，计数率计的讯号可以显示在一个卷纸式的记录仪上。不过有时难以将扫描线与样品上的某一位置严格地对应起来。此外，如果样品的垂直位置改变，或者样品表而与电子束不垂直，也会使谱仪的聚集条件改变。

另个一个显示 X 射线讯号的方式是 X 射线分布图（map）。谱仪设置于某一元素谱线的位置，电子束在样品上扫描，用 SCA 中出来的脉冲讯号调制 CRT 的亮度。这样得到的图像上反映出来，某讯号密度大的区域对应该处的元素浓度高。扫描面积大于 100μm 时，要采取措施避免 X 光源离开了聚焦圆。扫描过程中，每扫一帧时，电子束只在此面积中的若干点上停留。为得到一张能说明问题的分布图，需要收集较长时间，如 5－10min。图 16-15 给出了 X 射线分布图的例子。这是一个加了抗氧化涂层的 Ti 合金氧化后的元素分布图和二次电子像。

· p. 371 ·

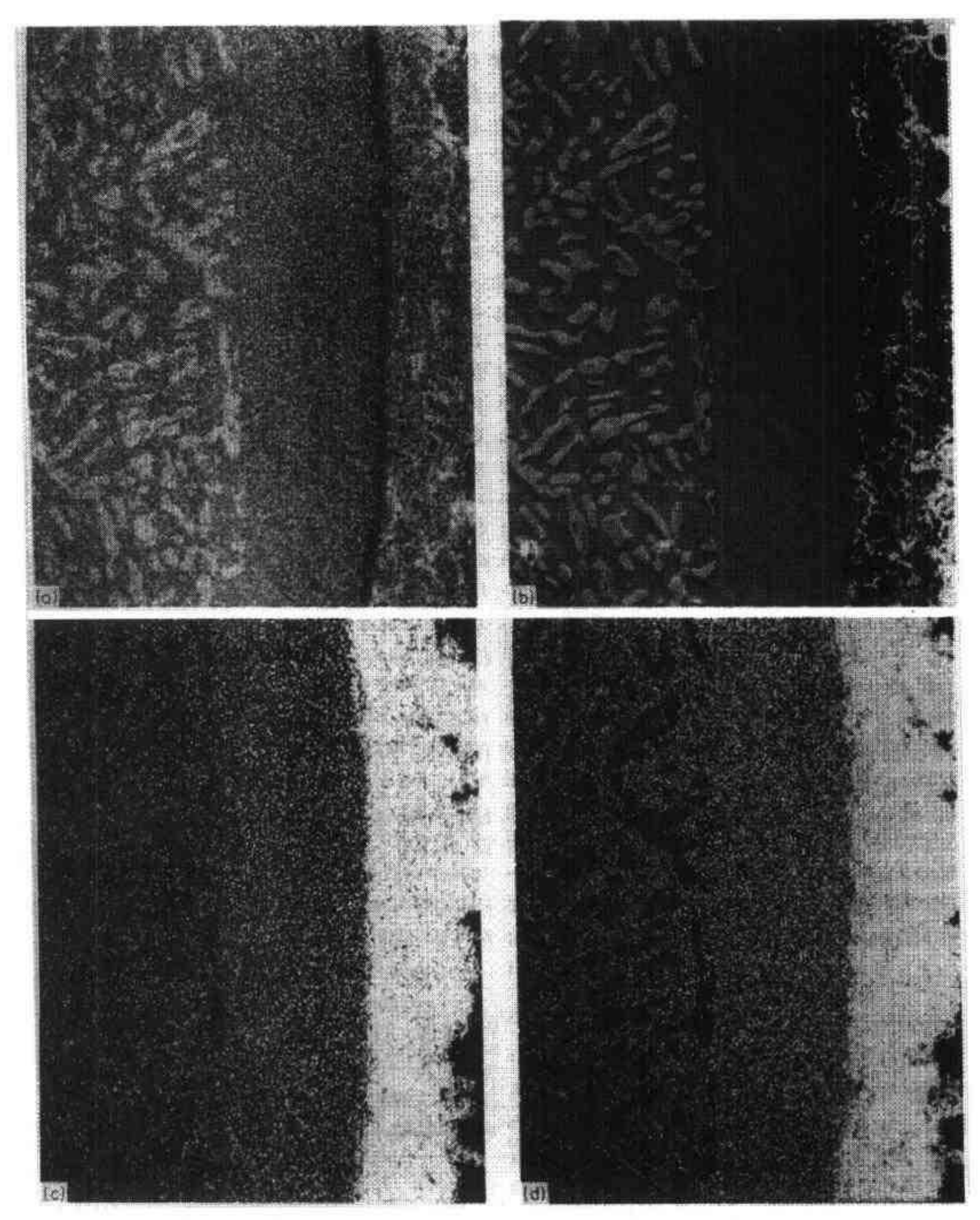


图 16-15 加涂层 Ti 合金的 X 射线分布(a) AlK_a;(b) 二次电子像;(c) CrK_a;(d) FeK_a

· p. 372 ·

16.5.2 固体 X 射线探测器

16.5.2.1 基本工作原理

固体 X 射线探测器用于 γ 谱仪已很久了，到了 60 年代后期，这种探测器的性能得到

改进，噪声降低，分辨本领提高，因此可以探测小于 20keV 的辐射。这个能量范围正好适合 EMA 或 SEM 中产生的 X 射线。虽然现代的 EDS 的分辨仍显著地低于聚焦晶体谱仪，但其应用却日益广泛，特别在 SEM 上，原因很多，将在后面详细讨论。

• p. 273 •

图 16-16 上显示了 EDS 系统的基本部件。其中最主要的是一个 Si 二极管探测器，其中的 p 型区非常薄，使从样品出来的 X 射线进入到一个增大了的 p-n 结(本征区)，p-n 结是用 Pell 方法(Pell，1963)长大的。此方法是在电场中，用热扩散的方法将锂飘移进去以补偿杂质，并将本征区长大到 2－3mm 厚，以便吸收需要检测的能量范围的 X 射线。从偏压供给的负电压给 p 层，n 层则与 FET 前置放大器相连接。在没有 X 射线进入时，没有电流通过探测器，它的工作像一个反偏压的二极管。整个探测器组件保持在真空中，使其接近液氮温度，以减小热引起的噪声。当一个 X 射线光子进入本征区，从 Si 原子中逐出一个电子，并把多余的能量交给此电子，为光电子。这个光电子又将其能量转移给晶体，形成电子-空穴对。产生电子-空穴对的数目为

$$n = \frac{E_x}{\bar{e}_s} \tag{16-15}$$

式中，$\bar{e}_s$为产生一个电子-空穴对所需的能量(约 3.8eV)。

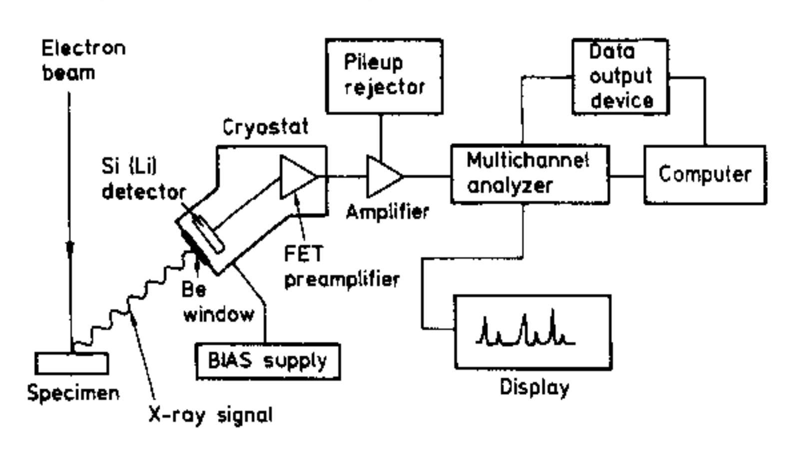


图 16-16 能谱仪(EDS)的结构框图

在一极短的时间内，前置放大器的输入端接收到一个很小的电荷脉冲，并转换成电压脉冲。这个脉冲由主放大器进一步放大并整形，主放大器与一个多道脉冲分析器(MCA)相联，由它将脉冲按振幅大小分类。最后得到与 X 射线能量成正比的脉冲振幅分布，储存在计算机中，最后以能量谱的形式显示在阴极射线管上。

16.5.2.2 能量分辨率

因为在离化及晶体中的能损是统计性的，所以一束电磁光子将产生一个平均振幅与光子能量成正比的脉冲分布。其标准偏差 σ_x 为

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{FE_X}{\bar{e}_s}} \tag{16-16}$$

式中，F 为 Fano 因子，它是测得的电子-空穴对数目与 $E_X/\bar{e}_s$ 的比值。这儿假设脉冲能量是符合泊松分布的。

由于产生电荷的统计性得到探测器的半高宽(FWHM)E_σ 为

$$E_\sigma = 2.35\sigma_x \tag{16-17}$$

然而，还必须把与统计变化，探测器和前置放大器中的噪声有关的振幅展宽考虑进去，此增量为

$$E_N = E_0 + MC_d \tag{16-18}$$

式中，E_0 为电容为零时的 FWHM，C_d为探测器的电容，M 是能量与外电容关系曲线的斜率。

因为分别由方程(16-5)和(16-18)所描述的谱线展宽的贡献是不相关的，所以其组合用下式描述：

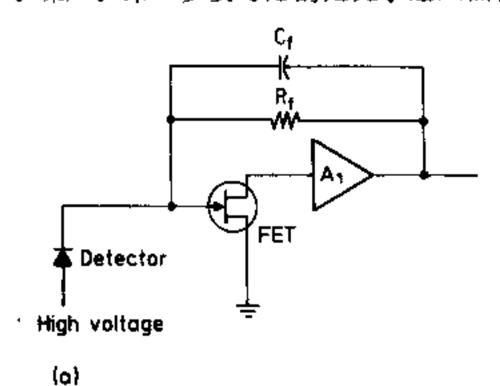
$$E_{FWHM} = \sqrt{E_\sigma^2 + E_N^2} \tag{16-19}$$

• p. 374 •

这是预计的探测器分辨率。Aitken 和 Woo(1971)指出，即使 Fano 因子可乐观地估计为 0.05，电子展宽减至统计展宽，对^{55}Fe(MnK_α，5.9keV)的最大理论分辨率约为 100eV。现代使用的探测器的分辨率为 140eV 或更好些，现在的分辨率已接近理论值了，不能指望近期内会有显著提高。

16.5.2.3 探测器电子学

有一点必须清楚，固体探测器的全部性能不只取决于探测晶体，它还与前置放大器，主放大器及多道分析器的组合有关。为提高分辨率，必须提高探测器的制作水平和降低电子学噪声。第一步要考虑的是光子进入晶体中时的电荷收集。最好的方法是：



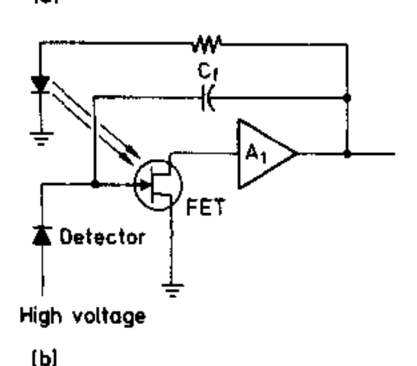


图 16-17 固体探测器前置放大器的设计
(a)通常的电阻反馈；(b) 脉冲光学反馈

1) 用锂飘移的方法有效地补偿活性杂质。得到一足够大的没有复合中心的活化区。

2) 缩小与入射窗相邻的“部分死层”(partially dead layer)。因为由于这一死层的存在，产生电荷不完全收集而形成一个低能拖尾。

一旦电荷被收集了，它直接偶合到一个专门挑选出来的低噪声 FET 的输入端，这个 FET 也与探测晶体一起保持在冷冻剂中。早期的电荷敏感前置放大器设计是如图 16-17(a)那样的直接电阻反馈型。前置放大器用电容反馈，使它对电荷敏感，但也需要电阻以便对高计数率时大量积累电荷进行补偿。RC 时间常数为前置放大器建立一个最大线性计数率。

有效地降低 FET 输入噪声，也就是提高系统的分辨率，办法之一是采用脉冲光反馈，如图 16-17(b)。用这个方法时，在前置放大

器的输出达到预设电压水平前，没有 DC 反馈到 FET 的输入端上。一个发光二极管接通，产生漏电流，流向 FET，就将它恢复到原始工作点。因为反馈也会产生噪声，所以在工作时，MCA 的门关上。除 Link 外，这种脉冲光反馈前置放大器已是现今商品探测器的标准设计。Link 用一种特殊的专利设计，其性能与此相当。

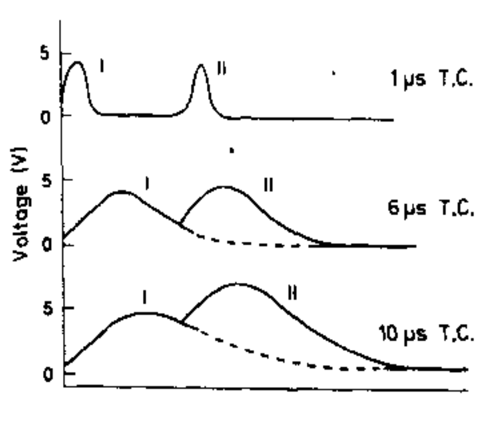


图 16-18　不同时间常数时，EDS 主放大器的脉冲形状

• p. 375 •

在能谱仪中，主放大器的作用不同于探测器与前置放大器，它不仅要把前置放大器输出的脉冲放大到 MCA 可输入的水平，而且用一个整形线路，以得到噪声最小的讯号。虽然从理论上讲，输出脉冲的最佳形状应该是尖头的，而实际上，用微分和积分线路使其修正为高斯型。控制放大器性能的重要参数是增益和时间常数。与零飘移调节有关的增益决定了定标方法，即一定电压的脉冲对应于一特定能量的光子。时间常数控制主放大器采集脉冲的时间。大的时间常数与较好的分辨率对应，而时间常数短对应于较差的分辨率。如图 16-18 指出，长的时间常数意味着使脉冲变宽，也就是增加了使第二个脉冲在第一个脉冲没有完全处理完就到达的几率。假如第二个脉冲骑在第一个脉冲的尾巴上，这种堆积效应使第二个脉冲变大。也有可能是第二个脉冲在第一个脉冲升到最大值以前到达，这时两个脉冲的高度都改变了。

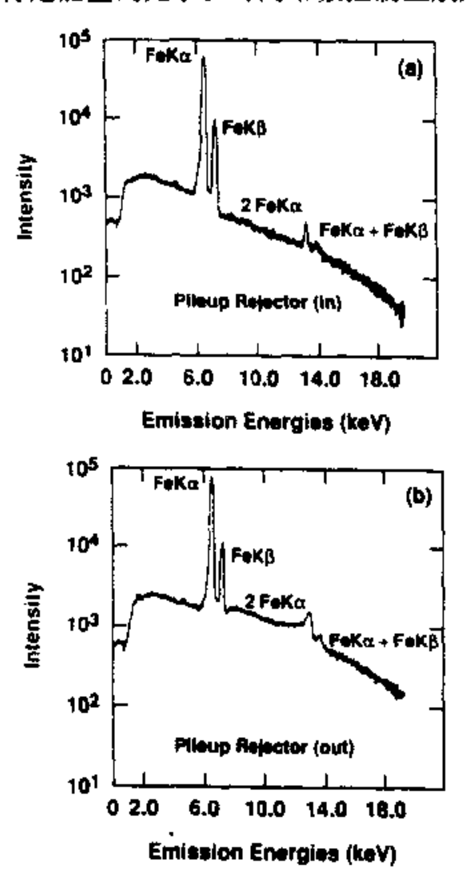


图 16-19　用脉冲堆积排除器改进 Fe 的谱 (Lifshin et. al.，1977)(a) 用排除器。(b) 不用排除器；注意更显著的堆积峰

• p. 376 •

如果在第二个放大器中应用了脉冲堆积排除线路，它就像一个快通道放大器一样，放在与主放大器平行的位置。它的功能是检测可能的符合事件，当定时装置的设置会引起脉冲堆积时，它可从电子学上排除一个，或两个脉冲都排除掉。图 16-19 显示了用和不用脉冲堆积排除所收集到的 Fe 的谱线。标示为 $2FeK_\alpha$ 和 $FeK_\alpha+FeK_\beta$ 的峰是两个光子在差不多同时进入探测器得到的，这时，产生的电子-空穴对数目相当于两个光子能量所产生的数目。这些峰称为"和峰"(sum peaks)，用脉冲堆积排除是不能除去的。它们可以这样来鉴别：用不同的束流收集两个谱，然后看其与母峰的比值。如果在能量和的地方出现峰，

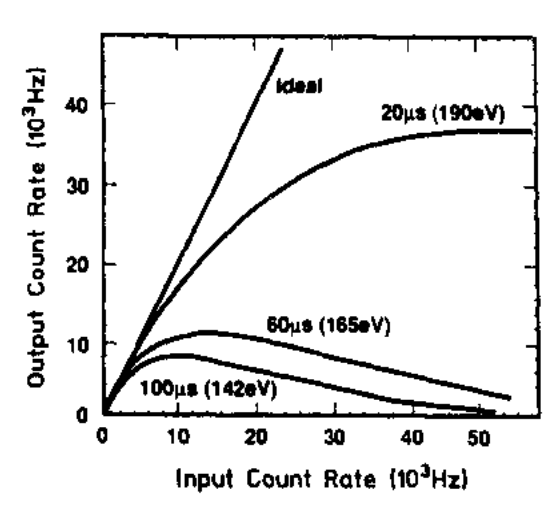


图 16-20 对不同脉冲成形时间，主放大器的输出计数率与输入计数率的关系

而且此比值是随计数率的增加而下降，那么它就是和峰。因为这种堆积的几率是随计数率而下降的。脉冲堆积排除的好处是在使用它以后，在母峰与和峰之间的背景明显地降低了。图 16-20 显示脉冲堆积排除的另一个功能。图中给出了主放大器的输入脉冲计数率与输出脉冲计数率的关系。在低计数率时，对所有的时常数，输入与输出的计数率都相等。因为此时，所有的脉冲都能分开，不存在重叠。随着输入计数率的增加，发生堆积，所以对所有的时间常数，输出计数率的均低于输入。时间常数越大，这一效应越严重，而对应的分辨率却是高的。实际上因为系统要化费很大一部分时间来排除脉冲。输出计数率随输入计数率的增高而减小。在这一例子中指出，对最长的时间常数，最大的输出计数率只有每秒 8 000。因此，有时为了得到高计数率，就得牺牲一点分辨率。比如要做 X 射线分布图，或测量低含量元素时。使用堆积排除器，会使放大器有一段时间不能处理脉冲，此时间就是"死时间"，为了补偿这一损失，就要延长计数时间，以达到要求的"活时间"。例如，死时间为 10%，而收集谱的时间，即活时间应该为 100s，线路记录下了死时间，所以真正的计数是在 110s 内收集的。在应用标样进行定量分析时，这个修正特别重要，因为标样和试样应该在同一条件下测量，这些条件包括束流，束高压和活时间。

· p. 377 ·

在放大器设计中的其它重要因素，有线性，增益稳定性和过载恢复能力。不必过分强调在高计数率时产生的谱形畸变和损失分辨率。大部分能谱仪中用的商品放大器中都有极零消除装置，可调节它来修正输出脉冲的电压失调度。还有直流成分恢复器，用来固定脉冲基线，稳定参考电压。了解这些装置的控制作用是很重要的，只有合适地设置这些参数，才能在适当的计数率条件下，保持足够的分辨率。如果设置不当，就会损失分辨率，此分辨率可由峰值的十分之一宽度(FWTM)来判断。这时不仅峰之间的谷宽变小了，而且还影响计算机对基于高斯型分布的谱线的处理。

16.5.2.4 多道分析器

多道分析器的作用是收集，储存和显示从主放大器接收到的脉冲。在早期的 EDS 系统中，MCA 是一个专门的硬线装置，其处理数据的可变性有一定限制。而现在的多道分析器功能由一专用的计算机或工作站来完成，功能比以前强得多。从主放大器出来的脉冲直接进入模数转换器(ADC)。图 16-21 是一个最常用的 ADC 的框图。首先要用一鉴别器来检验一下这个脉冲的高度，看其是否在预设的可接受的水平，然后还要测定是否有什么内部事件，使系统处于忙的状态。如果这些脉冲被接受了，那么标准的转换方式是将脉冲振幅转换成时间。这一转换是这样进行的：将一电容器充电，充到其电压值与输入讯号的峰值成正比。然后将输入切断，电容器用一个恒电流的电源进行线性放电，直到其电压降

为零。放电过程中，用定标器记录时钟脉冲。测得的时钟脉冲的数目与脉冲电压成正比，也就是与原始 X 射线光子能量成正比。以这种方式，从 0—10V 的模拟输入讯号可线性转换成一些数如 0—1024 之间。

• p.378 •

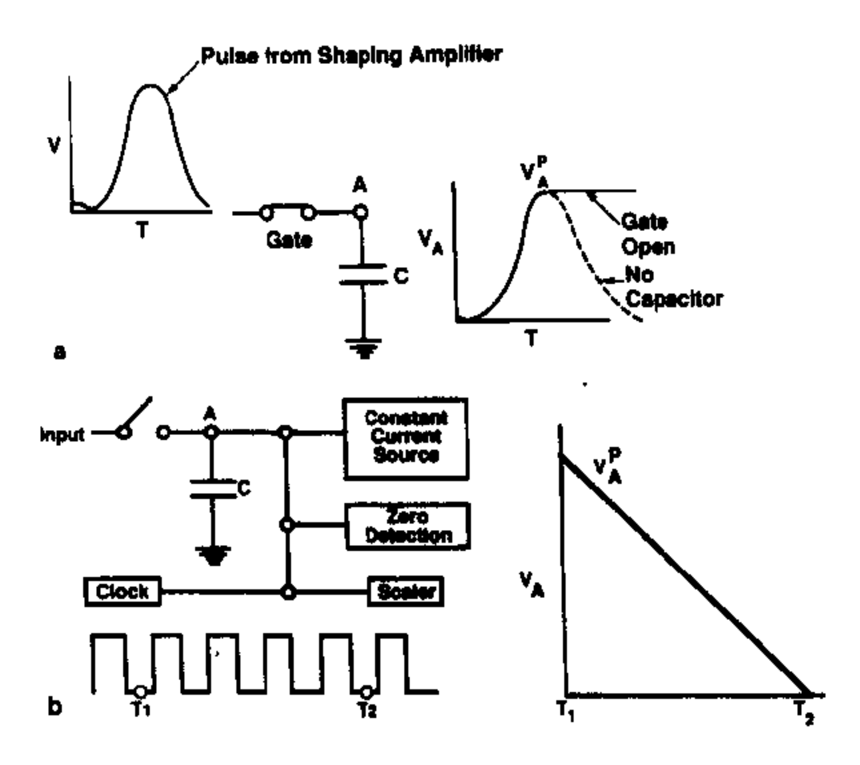


图 16-21 模数转换

在图上简单的例子中，只用四个时钟脉冲来测量峰的大小。振幅为两倍的第二个脉冲在定标器的中的计数也是两倍。实际测量中，脉冲数是成千的，因此，脉冲之间的时间间隔为毫秒，或更小。ADC 时钟的频率为 50MHz，或更大些。

如图 16-22 指出，ADC 的输出联接到一个专用的计算机。它的内存中的一个部分用来储存一给定电压范围的脉冲数。在简化了的图中指出，1001 道是用来记录 0—1V 电压的脉冲数，1002 道记录 1—2V 之间的脉冲数，以此类推。在分析开始时，所有的存储单元都

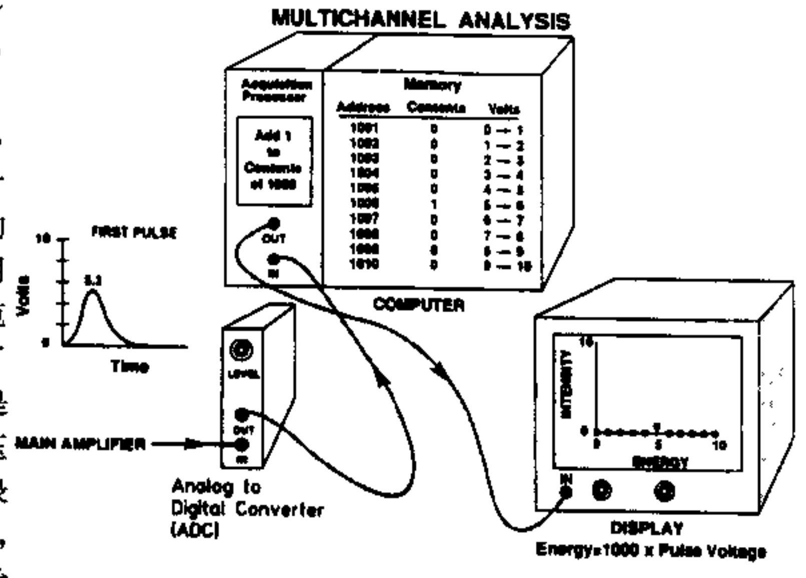


图 16-22 多道分析器的工作原理

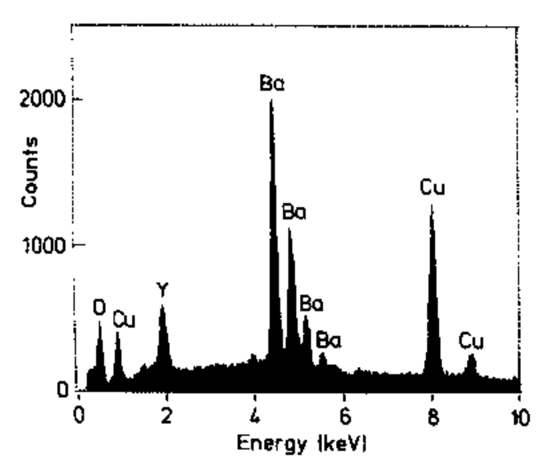


图 16-23　高温超导材料 $Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 的固体 X 射线探测器能谱图

清零。当第一个脉冲到达，ADC 测定其电压为 5.2V，那么计算机确定它属于 5－6V 之间的，应该在 1006 道中，于是 1006 道就增加 1。在预先设定的收集时间内，对所有接踵而来的脉冲进行同样的操作。在一个 CRT 上获取数据时，内存中的内容可同时进行检查。这个过程实际上是将计算机中的数字讯号转变为 CRT 上的模拟讯号。在 CRT 快速扫描时，水平方向代表脉冲电压（能量），垂直方向为每一道电压增量中的脉冲计数。常用点的直方图来显示，水平偏转分成空的和不空的。有时也使用棒图。在图 16-22 的例子中，电压增量只有 10V，垂直方向是单个脉冲的计数。而实际系统中，常把内存分成一千道，每道为 10eV，因此整个跨度有 10keV。每一道又可存储几千个脉冲。最后得到的谱几乎是连续的，如图 16-23。

· p. 379 ·

EDS 系统被广泛应用的原因之一是它操作简单，收集速度快。图 16-24 是一个简化了的分析结果。任何一个元素的 K，L 和 M 谱线的位置标签可叠加在谱线上加以显示，很快把各个元素的峰标定出来。而且还可在峰上作好标记打印出来。有的软件还可测定和剥离和峰和逃逸峰。并有各种扣除背景的方法。

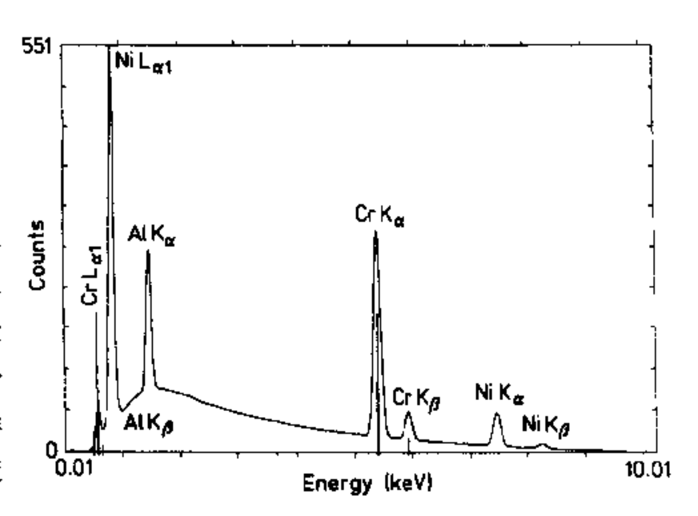


图 16-24　用 EDS 的 CRT 显示 Ni 基合金上元素峰位的标定及标志线

进行定量分析时，要对峰的一定区域作积分计数，而不是在峰的最大值处计数。其理由是探测器的能量分辨要比几个电子伏特宽很多。探测器的分辨率为 140eV 的话，峰宽可达几百电子伏特。实际仪器中，用一个软件确定“region of interest（ROI）”作为积分的道数。ROI 至少要包括 FWHM 内的区域。试样和标样上扣除背景后的 ROI 输入到定量分析程序，后面将详述。

· p. 380 ·

像用 CDS 系统一样、EDS 也可以作浓度分布图和线扫描，用以显示一个或多个元素的分布。图 16-25 上显示的是从一个镍基高温合金中的块状碳化钽颗粒及镍基体上得到的谱。图 16-26(a)和(b)为其背散射电子像和二次电子像。如果多道分析器上的甄别器设置的 ROI 中，只包括 Ta 和 Ni 的谱线。那么就可以得到如晶体谱仪的 SCA 相似的固定形状的脉冲，然后用它来调制 CRT 就可得到如图 16-26(c)和(d)的元素分布图。相似地，如果将 SCA 的脉冲送入计数率计，

计数率计的输出就可以得到一个线扫描的图。用 EDS 系统作分布图和线扫描的优点是，只要将对应不同元素的 ROI 设置好，就可同时收集到每个元素的数据。用 EDS 作面扫描和线扫描的最大不足是，因为它的峰背比 CDS 低，能量分辨率也差，所以需要较长的收谱时间，而与此同时，噪声也相应增加。

• p. 381 •

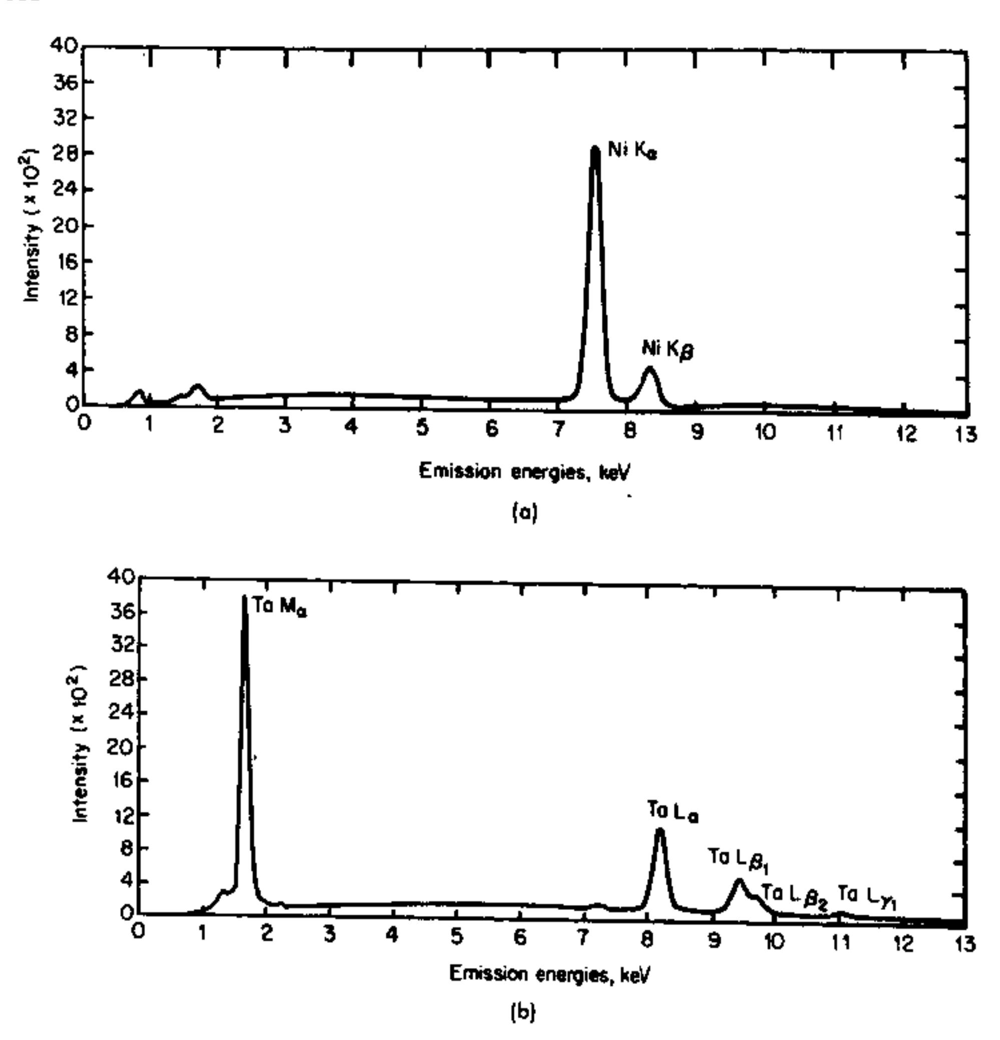


图 16-25　Ni 基体上得到的谱(a)和在图 16-26 中结构显示的碳化钽颗粒(b)的组织

16.5.2.5　谱线中的非真实部分

• p. 382 •

在 EDS 的非真实谱中讨论得最多的是和峰。它的大小与计数率有关，通常不会大于母峰的百分之几。另外一个常常谈到的是逃逸峰，在小于特征峰能量 1.74eV 处出现。其来源用图 16-27 来描述。当 X 射线光子进入硅晶体的本征区，使 Si 原子离化而放出一个光电子。如果入射光子的能量大于 Si 的 K 层电子离化能，那么可激发 K 层电子，而在 K 层留下一个空位，这个空位通常由 L 层电子来填充。此时，可发射一个俄歇电子，或一个 SiK_α 光子。上面讲的光电子在 Si 晶体中还将产生一定数量的电子-空穴对，其数目为

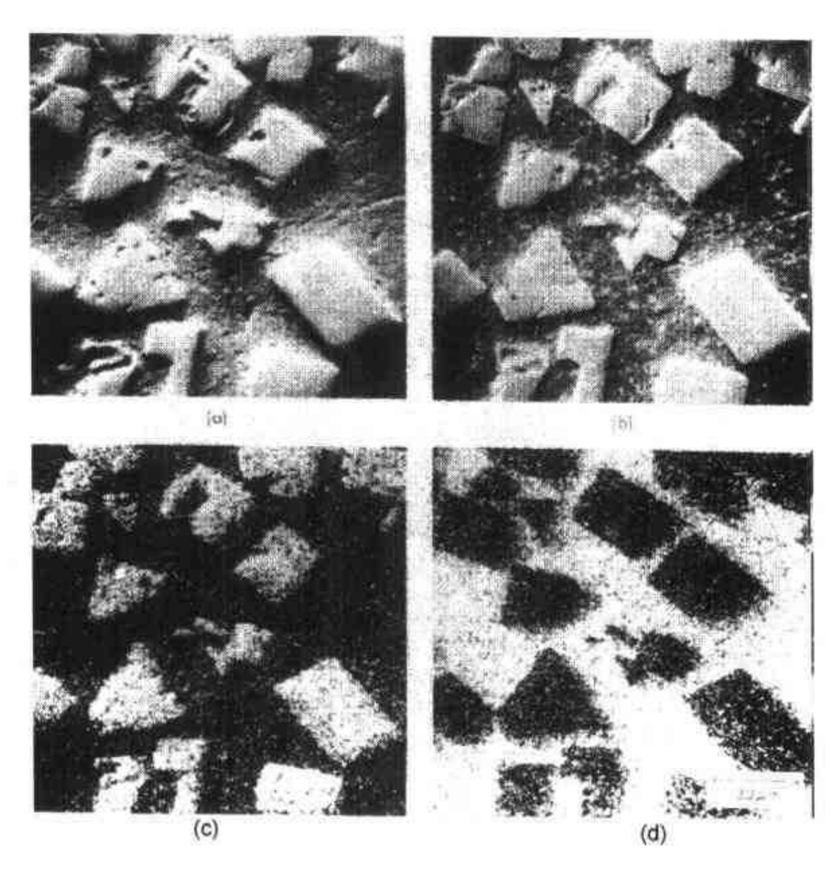


图 16-26 镍基体中碳化钽颗粒(a) 背散射电子像;
(b) 二次电子像;(c) TaM_αX 射线像;(d)NiK_αX 射线分布像

$(E_x - E_{SiK_\alpha})/\bar{e}_s$。假如俄歇电子或 X 光子被 Si 晶体再吸收,按方程 16-15,又可产生数量为 $E_{SiK_\alpha}/\bar{e}_s$ 的电子-空穴对。而如果这个 E_{SiK_α}光子从晶体中逃出去了,没有被再吸收,那么只有原始光电子产生的电子-空穴对。这个数量显然要少些,而其转换成的电压脉冲的能量也要低些。此峰出现比正常峰值能量低 1.74keV 的地方。它与和峰不同,与计数率无关,却与元素有关。在 PK_α 处约为 2%,随着原子序数的增加而降低。对原子序数低于 P 的元素,不发生逃逸峰,因为它们的能量不足以激发 Si 的 K 层电子。假如使这些元素的 L 或 M 电子离化了,同时可产生 X 射线或俄歇电子,也会被晶体再吸收。从高原子序数元素发射的 X 射线,会进入探测器晶体的内部,逃逸机会较少,所以逃逸峰比较弱。图 16-28 是一个对^{55}Fe 源得到的 MnK_α 和 K_β 的逃逸峰。用^{55}Fe 源来代替电子束激发的优点是其背景较低,从而使逃逸峰

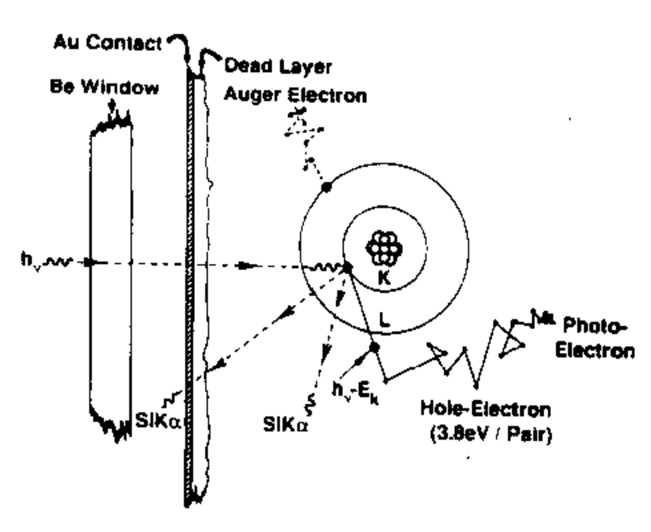


图 16-27 EDS 中逃逸峰的来源

更清楚。在计算机基础上的多道分析器,已建立了逃逸峰的测定和剥离软件。

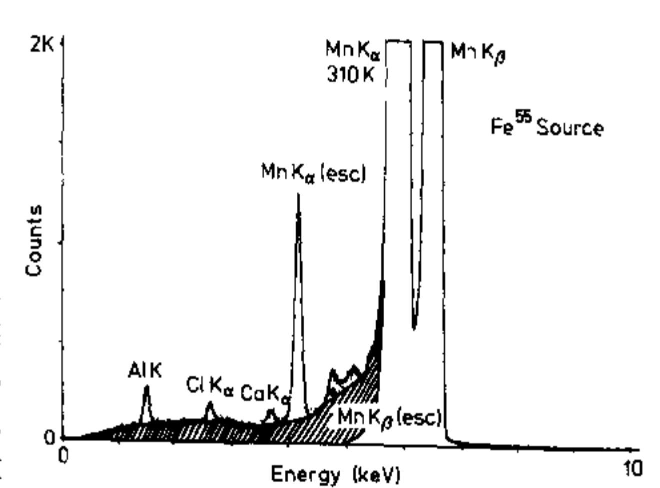


图 16-28 从^{55}Fe 放射源(发射 MnK 辐射)得到的 EDS 谱,很容易看到在能量比 MnK_α 低 300eV 开始的背景。还有 MnK_α 和 MnK_β 的 Si 逃逸峰。此外还有源中其它杂质的特征峰(Heinrich,1981)

逃逸峰与和峰是 EDS 系统中探测器本身产生的伪峰。其它还有因电荷不完全收集而产生的低能拖尾,在金层或 Si 表面的死层中进入 X 射线而产生的内部荧光峰。在探测器设计中应仔细考虑,尽量减小这些效应。因为每个光子产生的总电荷量非常小,所以必须减小杂散场,减小电子学接地回路,甚至麦克风产生的噪声。

• p. 383 •

图 16-29 列出了与仪器有关和与样品有关的各种外来因素产生的峰,希望得到的峰应该是来源于聚焦电子束轰击预定位置发生的。然而,还有从样品上反射的电子,再轰击样品的其它部位,甚至样品台。还有背散射电子或荧光辐射轰击透镜极靴等得到的一些外来讯号。还有在电子光学系统中由光阑散射的电子产生的 X 射线。最后,如果用薄光阑的话,它们本身还可被电子束激发,这样大量的不希望得到的 X 射线都到达样品和探测器。大部分仪器的设计中都尽量减小这些效应,不过也难以去对每一台仪器测定这类效应。可以用实验来测定这种效应,实验用一个孔径为 20μm 左右的光阑,此光阑再放在一个带洞的样品上,洞中涂了胶体石墨。从光阑表面取一个谱,将它与电子束穿过光阑进入到洞中得到的谱相比较。这个洞可看作是一个 X 射线的捕集器,所以检测到的 X 射线只能是由散射电子激发的。比较这两个谱,可以了解所有的外来因素的贡献。

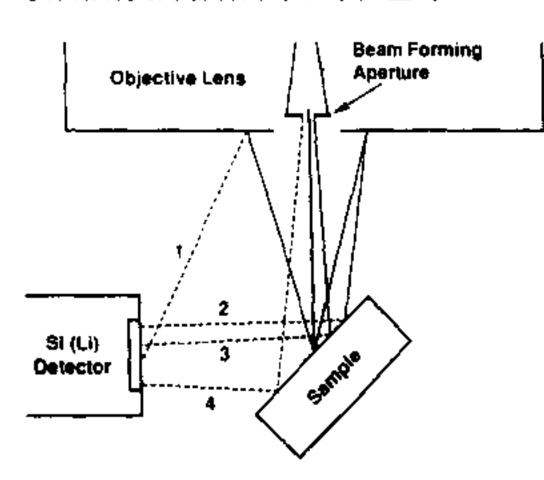


图 16-29 在 EDS 系统中,电子束激发可能产生的 X 射线 实线:电子路径。虚线:X 射线的路径。(1)激发极靴,(2)背散射电子激发样品,(3)由光阑散射的电子激发样品,(4)由光阑上产生的 X 射线激发样品

16.5.3 晶体谱仪和固体 X 射线探测器的比较

16.5.3.1 一般见解

从分析者的角度考虑,选择 CDS 还是 EDS 系统的关键因素是:

- 探测元素的范围;

- 谱的质量——分辨率高,伪峰少,背景低;
- 结果的准确性与精度;
- 收集数据的时间
- 易于操作与维护;
- 价格。

在下面的讨论中,我们将看到,这些因素都是互相牵制的。两种系统也有相互重叠的地方,情况比较复杂。

16.5.3.2 分辨率和收集效率

· p. 384 ·

前面一节已经讲过,电子束轰击样品时,同时产生一系列不连续的特征谱线和连续背景。显然,一个理想的探测器,应该以比谱线本身的离散度要好的分辨本领,来测量特征X射线的强度。最好它能收集到样品发射的全部X射线。这样一个探测器能收集到最大的讯号,最小的背景,因此其检测灵敏度最高。而实际情况却达不到。CDS的分辨本领受分析晶体的不完整性的影响,在理想条件下为5eV,它接近FeK_α的线宽。CDS系统中,由于在晶体和探测器中的损失,能探测到的X射线少于入射到晶体上的一半。更有甚者,由于谱仪设计中的各种限制,其几何收集效率只有样品发射的X射线的千分之一。

在EDS系统中,影响其分辨本领的主要是电子-空穴对形成的统计性质,和电子学噪声。对FeK_α,其分辨率为140eV。图16-30显示了这两种系统的分辨率,是同一个样品上得到的谱。而EDS的收集效率是高的,除了低原子序数的元素外,其效率可达100%。此外,从设计上看,它可以靠近样品,所以其几何收集效率也比CDS高得多,约高一个数量级。EDS系统的高收集效率,使其特别适用于SEM。因为在SEM中,探针电流较小,通常为$10^{-11}-10^{-9}$A。在这种电流值,其探针尺寸约为5－200nm。这时,EDS的收谱时间大约为几分钟。而对CDS系统来说,这样的束流就太低了,测量时间就得非常长。

· p. 385 ·

16.5.3.3 计数率的上限和数据收集时间

EDS系统的一个很大优点,是可以依次地处理接收到的每一个X射线光子,如果它们的时间间隔不是大小,而可以触发脉冲堆积排除器的话。例如,一个FeK_α光子后面接一个NiK_α,再接一个CrK_α,或者次序反过来,它都可以处理。对含量在百分之几以上的大部分元素,只需要几分钟或更少一点时间,就可以收集到全部谱线。而CDS则不同,如果是单道CDS,定性分析就得作谱仪扫描。扫描过程中,实际用在某一给定谱线位置的时间是很短的。谱仪扫描通过某一能量时,其它能量的X射线都不满足衍射条件,因此不能被检测。对一道CDS的检测范围扫描往往要几十分钟。因为每一块分析晶体只能检测周期表中的一部分元素,所以要检测所有的元素时,必须用不同晶体顺序扫描。这样分析时间就要增加到一小时以上。假如配置了多道谱仪,那么可几道谱仪同时扫描,当然就省时些。

要在相同的分析条件下,去一一比较EDS和CDS的性能是困难的。CDS谱仪的收集效率低,为满其要求,束流一般要在$10^{-7}-10^{-8}$A,这时探针的尺寸大概为500－1000nm。而对EDS来说,这么大的束流会引起过载,死时间过大而无法接收。补救的办法是故意用

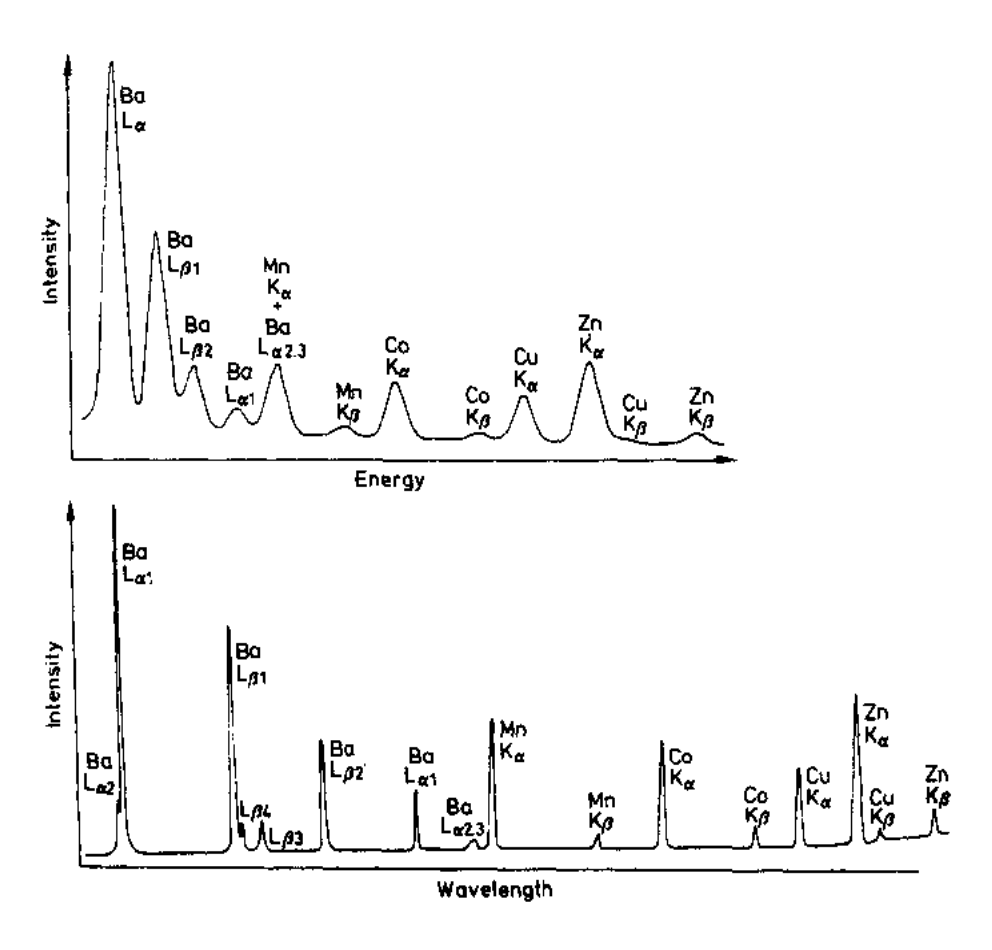


图 16-30 用 Si(Li)探测器(上面)和半径为 10cm 的 LiF 弯晶谱仪(下面)测量一种玻璃(NBS K252)得到的谱的比较。激发电压都是 20kV。玻璃成份如下：SiO_2：0.40，BaO：0.35，MnO：0.05，MnO_2：0.05，CoO：0.05，全部为重量百分浓度(Heinrich，1981)

几何条件来限制所接收的讯号。大部分 SEM 只配 EDS，而大部分探针只用 CDS。因此很难同时试验两种谱仪。在 CDS 的讨论中已指出，对这种谱仪设置，允许计数率超过每秒 50 000 计数。这种条件下，在许多元素中，其探针大小大约为1 000nm。这时，只要计数 20s，就可收集到 10^6 个计数，其相对标准偏差为 0.1%。CDS 的峰背比也很高，再加上其高计数率，使其检测灵敏度比 EDS 高十倍。EDS 系统的一个困难是，虽然它收集效率很高，但如图 16-20 指出，满足一定分辨率时，其计数最高为每秒 10 000 以下。更糟的是，这个计数是指所有能量脉冲的总量。假如样品中某元素的含量为 1%，那么在此 ROI 中的计数率会小于每秒 100(非常粗略地假设计数率与浓度成正比)。要是把背景讯号也考虑进去，那么其测量精度就非常差。正因为此，用 EDS 做低含量元素的成分分布图几乎是不可能的。

• p. 386 •

16.5.3.4 空间分辨本领

图 16-7 显示了用 Monte Carlo 法对 Au 和 Al，在 20kV，探针尺寸为无限小的条件下所作的电子轨迹和 X 射线发生区域的模拟结果。在 Au 中，X 射线的发生区域大于

1 000nm，对 Al，还要大三倍。改变束流对激发体积的影响不太大。降低电压有些改进。不过如前所述，降电压有一限度，不能低于样品中测量线的临界激发电压的两倍。作块状样品(对电子束穿透而言为无限厚)的化学成分分析时，其分辨本领与探测系统无关，而与样品的成分和加速电压有关。在配备 EDS 的 SEM 中，用二次电子图像可以清晰地观察到小于 10nm 的结构细节。而收集 X 射线信号时，其范围可能要大 100 倍。需要高分辨率，可用薄膜试样，如像透射电镜中使用的薄膜试样，因为在薄膜中散射小，激发体积也小。(Hall，第 2A 卷第 2 章)。事实上，EDS 系统对射线收集效率高的优点，被其为获得较高空间分辨率的 SEM 图像，而必须在低束流下测量而失去了。用 EDS 作成分分析时的空间分辨率比通常的电子探针条件略好一些。

16.5.3.5　伪峰(非真实谱)

伪峰的存在，在 EDS 中比 CDS 中麻烦得多。如前所述，伪峰中有逃逸峰、和峰、以及电子或 X 射线散射产生的一些伪峰，它们通常比较小，而且有些可以预知。但在作痕量元素分析时就比较困难。在分析低原子序数元素时，还有一个电子学引起的低能拖尾，有时可达 500eV。在 CDS 系统中，伪峰较少，主要一个是高级衍射(布拉格公式中 $n>1$)。用单道脉冲分析器可将其消除，但在定性分析中不实用。

16.5.3.6　价格和易操作

• p. 387 •

CDS 可以用在 SEM 上，EDS 系统也可以用于 EMA，单道 CDS 的价格与一个 EDS 系统差不多(75 000 美元)。若要加图像分析等，则还需加 25%或再多一点。平均来说 SEM 的价格在 100 000—200 000 美元范围，加上 X 射线探测系统，它占仪器价格的一大部分。电子探针一般配三至四道 CDS 和一道 EDS，总价格为 400 000—600 000 美元。后者的价格高，不仅是因为 X 射线探测器，还包括其它部件，如同轴光学显微镜，自动化，样品台的精度，以及为满足长时间测量要求的电子学和机械稳定性等。任何一台仪器，只要柱体上有个口，直接对着样品，就可以很方便地装上 EDS 系统。用 EDS 系统时机械配置不是很严格的，因为探测器只对 X 射线的能量响应而与样品位置无关。而在 CDS 系统中，则要求电子束轰击点必须要在聚焦圆上。因为 EDS 系统中，X 射线的能量测定是基于电子学方法来分选的，所以没有什么运动部件。

16.5.3.7　定性和定量分析的性能

EMA 和 SEM 上的探测器常用来作定性分析。EDS 系统可以在几分钟的时间内显示出原子序数大于 13，含量大于百分之几的所有存在元素的谱。此法可用来进行快速定性分析和谱峰鉴定。因为它的谱是直接存储在计算机的内存中，所以易于比较各点的数据，或与标样比较。

CDS 系统作定性分析远不及 EDS。它的优点是在大部分波长范围，灵敏度比较高，而且有非常优越的能量分辨本领。很少出现峰重叠和谱线不确定等问题。在 EDS 中用无窗或薄窗的固体探测器可测到元素 B，用大面间距晶体的 CDS 可测到 Be。CDS 的峰背比很高，也是 EDS 无法比拟的。至于分析速度，在估计好的峰值范围，用程序控制谱仪扫描，可

提高定性分析速度。用计算机处理谱线,使峰的鉴别及数据显示简化,耗时也少了。

谱仪扫描慢是晶体谱仪的一个主要缺点,不过在定量分析中就不是问题了。实际使用中,是将一道或几道谱仪都转到样品中欲分析元素的峰值位置。在常规的电子探针分析条件,能接收的计数比 EDS 高得多,因此 X 射线强度也高。综合上述分析,晶体谱仪的峰背比高,没有复杂的谱线重叠问题,背景测量简单。在定量分析中具有绝对优势,特别是对低浓度元素的定量分析。

• p. 388 •

在用 EDS 作成分分布图时遇到的问题与定量分析中相似。虽然图 16-26 中给出了很好的成分分布图。但这是在一个理想的情况下,即两种完全不同的相上获得的。由于计数率的限制,得到一幅好的图像需要几百秒。若去掉 ROI 的限制使其计数率更高些,则降低峰背比,使图像上的背景增高。而对晶体谱仪,不考虑其扫描时的不聚焦问题,它的计数率高,峰背比高,对轻元素的检测灵敏度高等优点,使它非常适于作面扫描和线扫描。不过要指出一点,在不规则的表面上得到的 X 射线分布图,由于阴影和几何条件对 X 射线产生与出射的影响,可能会使得到的图像给人错误的印象。

16.6 定量分析

16.6.1 引言

定量分析是将试样和标样上测得的 X 射线强度转换成化学成分。测量叠加在连续背景上某一特征线的强度,只能知道某一元素的存在,并不知道其浓度。即使在纯元素标样上,某一谱线的强度也与加速电压、束流、电子束入射角、试样表面的粗糙度、X 射线出射角及探测器的收集效率等有关。其中,有些参数可以测定,如高压、束流等。而其它一些如谱仪的收集效率等对 CDS 系统很难测定。因为这个原因,定量分析时要在相同的条件下,测量试样和标样(通常为纯元素或成分已知的简单二元系)的强度,计算二者之比。这样,就可以不必考虑许多因素,如束流,谱仪探测效率等。此比值称为强度比(K ratios)

$$K_A = \frac{I_A}{I_A^0} \tag{16-20}$$

I_A是在试样上测到的元素 A 的某一谱线的强度。而 I_A^0 是在相同条件下在标样上测得的该线的强度。根据这一比值,可用理论或经验的定量分析方法,将 X 射线的强度与化学成分联系起来。图 16-31 为一实例,实验测定了两组二元系的 K_i 值与重量百分浓度 C_i 的关系。这两个系统为 Fe-Cr 和 Ni-Au。从这两个图上看,关系曲线基本是直线。而事实上,这一关系并不常常是线性的,其理由在本节下面讲。

• p. 389 •

在微分析发展的早期,做了大量二元相图测定,和测量扩散系数等工作。当时用准确地秤量纯金属粉末来制备合金标样是很平常的。这种混合后的粉末经热处理,均匀化,再用经典的化学分析方法测定其成分。然后,用探针在抛光的截面上扫描,测量其均匀性。若其波动在统计起伏范围内,就可当作标样。这种方法当然很好,但昂贵、耗时,不能用于大量的二元系。此外,随着材料科学的发展,需要测量比二元系或三元系复杂得多的成分。为满足这种需要,提出了各种半经验的和基本参数的方法。用这种方法,只需用纯元素,二元

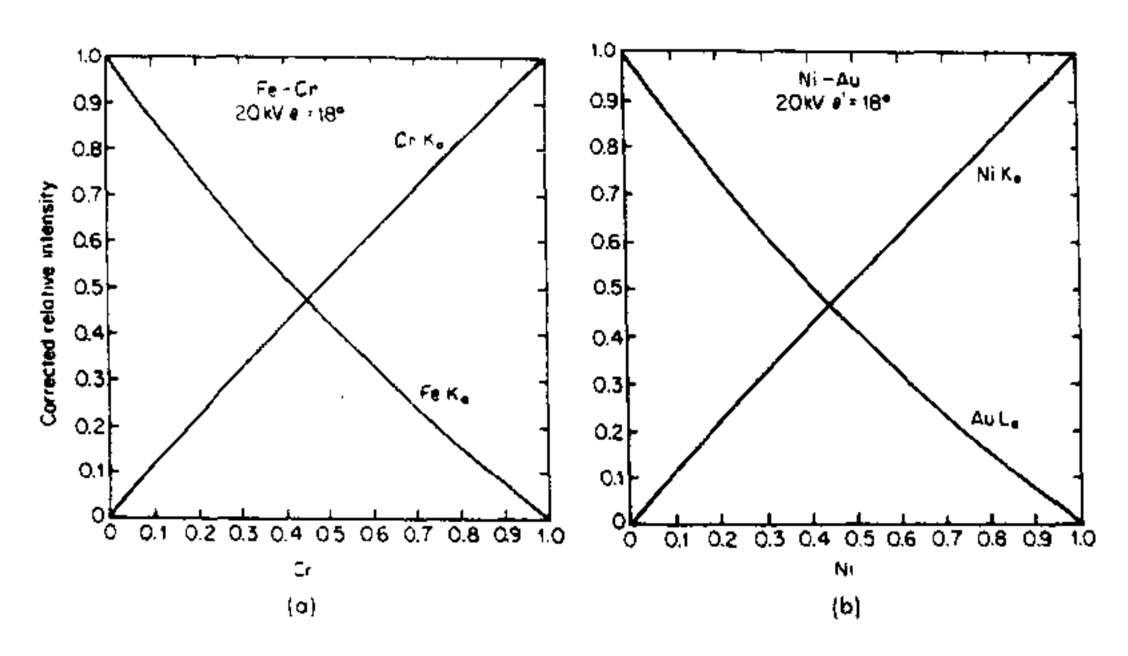


图 16-31　二元系定标曲线(a) Fe-Cr 系；(b) Ni-Au 系。水平轴是重量百分浓度

系或其它特殊标样，就可进行定量分析。

16.6.2　实验条件

一般的探针分析需要考虑下列条件：

(1) 试样和标样必须是抛光得很好的，也可以是很平的自然表面，应该没有空洞或制备过程中带上去的外来物。粗糙表面因吸收和散射效应的变化，而使 X 射线的产生和出射都有改变。表面不平的话，即使是成分均匀的材料，也会显示出不均匀。对大多数材料，要像金相试样那样，用不同级别的抛光剂逐级抛光，一直到亚微米量级。这是基本要求，在分析低原子序数的元素时，必须严格做到，因为这种情况，吸收效应较强。绝缘材料表面，必须涂一导电层，使其不堆积电荷。通常用碳作导电层，以免去谱线中增加太多外来的特征线。涂层一定要尽量地薄，以减少对入射电子的阻挡，和对 X 射线的吸收。如果可能，试样和标样最好在同时以同一条件涂膜，使其消除上面讲的一些效应。

(2) X 射线的产生和吸收必须在欲分析的相内部，如果样品比较薄，高能电子可以穿透，就不能用对块状样品的方法来处理。

(3) 实验条件和分析线系的选择要考虑使修正最小。例如，加速电压太高会增加吸收修正，这对修正计算不利。

(4) 电子束的入射角(通常为垂直入射)和 X 射线的出射角必须是已知的(角度的准确度应好于 1°)。假如样品表面不平整，那么这些角度就是未知的。即使上面有个小平面，能满足上述 1，2 条的要求也不行。

• p. 390 •

(5) 收集数据的时间要足够长，以使总计数能满足统计学的要求。然而，计数时间的设定还需考虑 EPM 或 SEM 仪器条件的稳定性，束流和位置都不应发生变化。复杂试样的分析时间常常以小时计的，所以常在系统中用一个反馈系统，连续取束流值，用来控制透镜电流，这种方法可保证束流波动小于每小时 1%。样品台的机械设计在自动操作中也

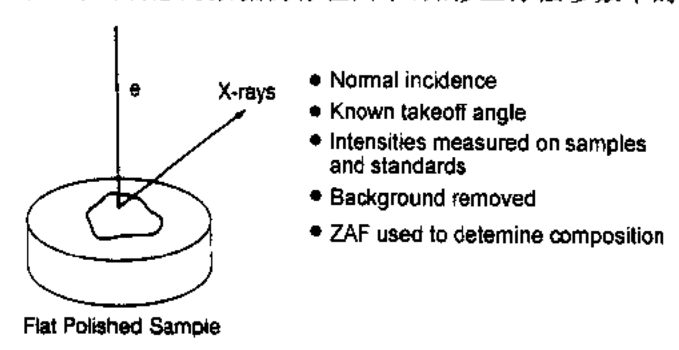
很重要，要有消齿隙的机构，使样品台可以两个方向运动。

(6) 选作测量用的特征线必须能与同一谱仪上可能出现的背景或相邻的特征线分开。

前四条要求基本上与谱仪无关的，很多人认为，用 SEM 加 EDS 系统分析表面不平样品比 EMA-CDS 系统好得多，因为前者成像容易，没有光学显微镜，不过还得提醒用户，分析粗糙表面仍需十分小心。第五条对 SEM-EDS 系统更困难，因为这种仪器通常没有稳流装置和样品台的稳定性装置。再者，如在 16.5.3.3 中讨论的，用 EDS 的最大计数率比 CDS 小，因而在相同的收集时间内它的分析精度要比 CDS 差些。第六条更需强调，这是 CDS 与 EDS 的最大不同，因为后者的能量分辨率差，如果不小心、峰位重叠及低峰背比的问题就更严重。

如图 16-32(a)指出，按上面的要求收集到数据后，要作背景修正得到峰值强度，再算出强度比。在没有实验校正曲线时，可用理论方法或半经验方法计算，以得到成分数据。最常用的方法是在 16.6.5 中讲的 *ZAF* 法。图 16-32(b)指出，通常的探针分析如像沙漠中的一叶绿洲。意思是说，到目前为止许多复杂的问题，如小颗粒的分析，薄膜分析，非垂直入射等，还没有很好地解决。电子探针在五、六十年代开始发展时，就用了同轴光学显微镜。在 SEM 成像以前，电子探针中的样品观察是用光学显微镜。这就是说，样品必须是平的，并用垂直入射的光来观察。由于可见光学设计的限制，所观察的组织不能小于 1μm。即使前面讲的六条都能满足，对厚样品要想得到满意的数据仍存在困难，如修正方法参数中的不确定性，对分析低原子序数元素和绝缘样品时就很突出。越来越多的 SEM 都配上了 EDS 系统，因成像系统和样品台的可变性，又提出了一些新问题。如小于激发体积的相的分析，非垂直入射，薄膜分析和粗糙表面的分析等。这些情况都不能用常规的 *ZAF* 法，而有人却不对 *ZAF* 作改动，而直接用它，这是很危险的。

• p. 391 •



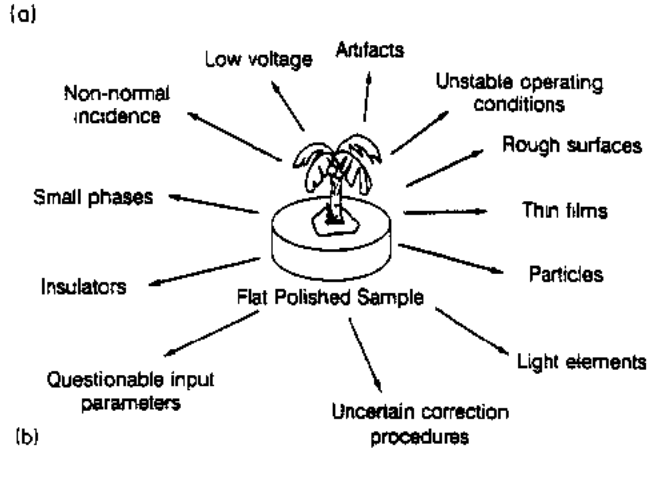


图 16-32 (a) 对常规定量分析的要求。(b) 常规探针分析是许多尚未全部解决的分析问题中的一片绿洲

16.6.3 数据预处理

16.6.3.1 死时间修正

死时间是指探测系统不能处理两个接续脉冲的时间。如前面讨论过，在 EDS 系统中，可以用电子学的方法来感知所有脉冲的到达，并用延长数据收集时间来补偿其损失(活时间修正)。在

CDS 系统中，在一定时间内收集的数据，可用下面的公式来修正：

$$I = \frac{I_m}{1 - \tau I_m} \tag{16-21}$$

式中，τ 为死时间，I_m 为测量强度。

• p. 392 •

典型的死时间为几个微秒或更小些。可这样来测量，将谱仪调到谱线的峰值，测量其计数率随束流的变化。因为真实的计数率与束流呈线性关系，所以测得的计数率被束流除与测量计数率的关系应该是一条直线，斜率为负的。测定此曲线在垂直轴上的截距可得到死时间 τ(Heinrich 1966)。由方程 16-21，假如 $\tau=1\mu s$，计数率为 10 000/s，修正约 1%。如果死时间更大，则修正也会更大，必须考虑。

16.6.3.2 背景扣除

连续 X 射线谱是背景的最大来源。晶体谱仪测背景较简单，只需把谱仪转到峰值位置的两侧进行测量，用线性内插算出峰下面的背景值。图 16-33 中给出了在不锈钢中测量 FeK_α背景的方法。A、B 两点的平均值为 70，约为峰值计数 14 000 的 1/200。这儿没有峰的干扰而影响背景的测量，即使有，因为它的峰背比高，对测量影响也较小。如果背景的测量误差为 50%，对 Fe 的强度的影响也只有 0.25%。而在 EDS 系统中，背景的测量和扣除都更重要，也更困难。如图 16-34 指出，EDS 的能量分辨率比 CDS 要差，它很难明确地定出峰值两边测定背景的区域，也难以用线性内插法计算背景(B 与 C 点的平均值)。为满足统计学的要求，实际测量时，需在峰值两边取一区域 ROI，进行积分计数。图上的例子中，若从 CrK_α 的高能端(C 点)，跳到 CrK_β 的高能端(D 点)，试图在这两点间内插，就会产生误差。其原因是在 CrK_β 峰的下面隐藏着 Cr 的吸收边。吸收边是指方程(16-9)中的吸收系数有突变的地方，它相当于 Cr 的 K 系的激发电压(5.989keV)。这一吸收边效应使它在高能侧的背景突然下降。但这一突降没在 C 点，因为 C 点还包含了 CrK_β 的一个尾巴，所以这一点不适于测量背景。用从 A 点通过 B 点外推的办法，比 B 和 D 点间内插得到的结果要好些。不过在更复杂的合金中，A 点有时也很难选定。

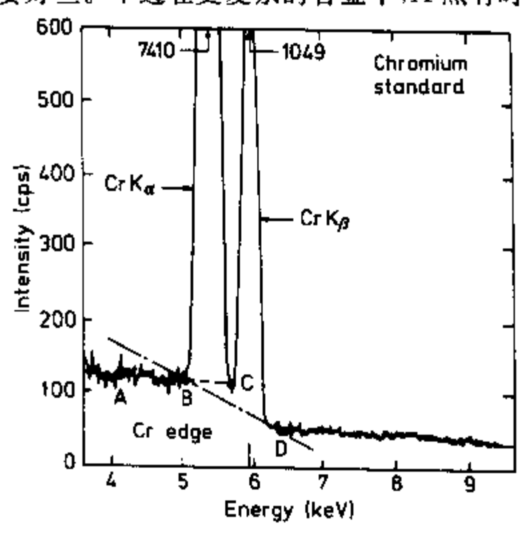


图 16-33 CDS 系统中用线性内插作拟合背景

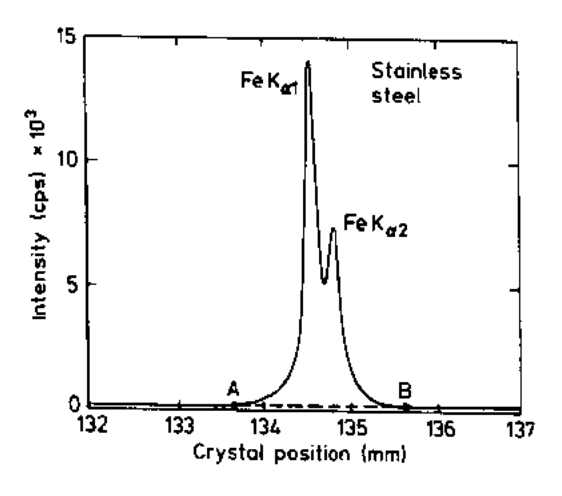


图 16-34 EDS 系统中用线性内插或外推拟合背景

· p. 393 ·

在 EDS 谱中扣除背景有许多方法,可归纳为两类:提出一个背景形状的模型法,和拟合法。Kramers 方程(方程 16-3)描述的是由电子激发产生 X 射线在样品内部的分布。而测量的 X 射线是从样品中出来的,它要经过样品的吸收,因此需对此公式进行改动。还应把吸收边的现象加进去,此现象使低能侧的背景陡降。Lifsin(1973)曾测量了不同样品在不同加速电压下连续谱的形状。对样品的吸收进行修正后,此发射谱的形状更接近抛物线,而不是 Kramers 的线性,此曲线可表示为

$$I_{bg} = a' \frac{(E_0 - E_\nu)^2}{E_\nu} + b' \frac{E_0 - E_\nu}{E_\nu} \tag{16-22}$$

式中,a' 和 b' 是实验测定的常数,可用大量无峰区的谱进行拟合,图 16-35b 是对 Cu 做的。于是就可以得到样品中无峰时的背景谱,并计算经样品吸收后的背景谱(图 16-35c)。因为探测器分辨率通常是能量的函数,所以还要对探测器的效率、探测器窗的效率以及表面死层的吸收进行修正,这时得到的背景谱如图 16-35(d)。一旦这些因素都确定后,那么背景可从谱中剥离出来,得到图 16-35(e)的谱。对这个方法作进一步改进后(Fiori 等,1976)在作探针定量分析的国家标准与技术研究所(美国)的 FRAME C 程序中应用。

· p. 394 ·

另一个常用的背景扣除方法是作数字拟合。作数字拟合,不必对 X 射线的产生和吸收的物理过程作特殊的假设,只要把总的谱看成是慢变组分背景,和快变组分峰值的合成。应用最多的是 Schamber(1978)提出的方法。图 16-36a 显示一个高斯峰叠加在一个线性背景上。用一"帽形"(top hat)数字滤波法,逐点地得到一个基本无背景的滤过的谱。为得到滤过的谱,要将每一点的强度乘一个正权重因子,这一因子是用在此点能量的上面一点和下面一点的值得到的,以相似的方式,在正权重因子区域的上面一点和下面一点,取相同数目的点数,这些点的强度用一负的权重因子乘,正负权重点的总和为过滤点的值。重复这一操作,直到谱中所有的点都画到滤过的谱上。直观的经验指出,对线性背景,正负权重点的和为零。在实际情况中,如图 16-36b,必须小心选择过滤区的宽度。

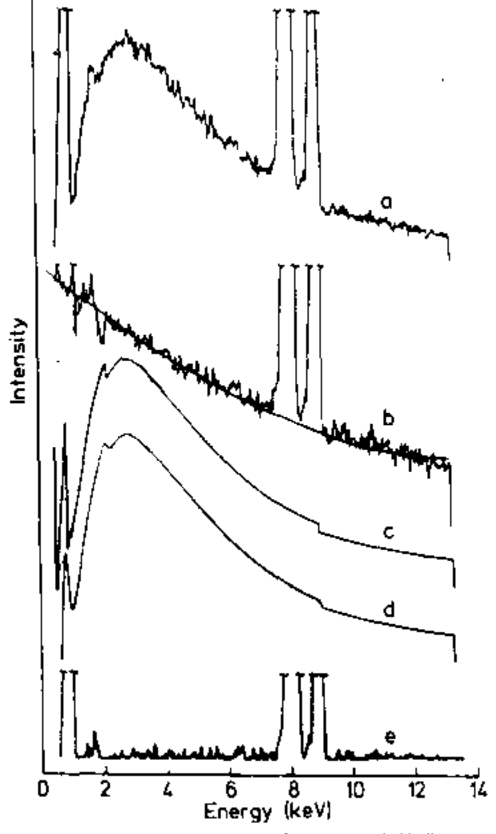
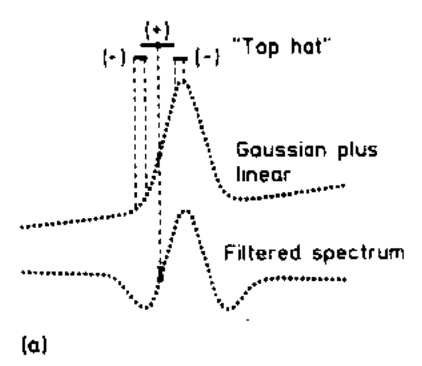


图 16-35 对 Cu 的谱线进行抛物线背景扣除的例子(a—e,见正文)

16.6.4 半经验方法

Ziebold 和 Ogilvie(1964)觉得二元系校正曲线可拟合成如下的方程形式:

$$\frac{C_A}{K_A} = a_{AB} + (1 - a_{AB})C_A \tag{16-23}$$



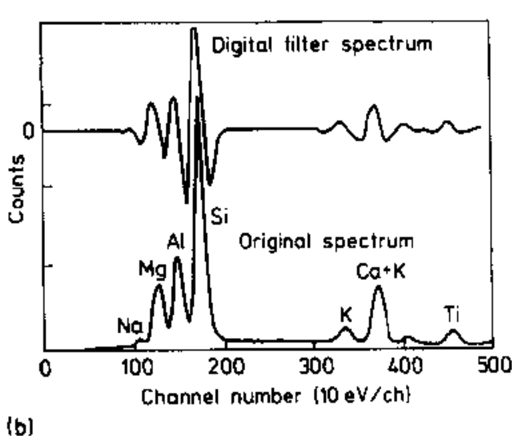


图 16-36 (a)"帽形"(top hat)数字滤波。(b) Kakanui hornblende(下面)谱和这个谱线的数字滤波(上面)

式中,C_A 为 A 元素的百分含量,K_A 为经过死时间和背景修正的 A 的相对强度,a_{AB}为实验测定的一个常数,是指 AB 系中的 A 元素的,它与加速电压及出射角有关。

这一方法可推广至多元系,用一系列方程来表示

$$\frac{C_A}{K_A} = a_A + (1 - a_A)C_A$$
$$\frac{C_B}{K_B} = a_B + (1 - a_B)C_B \qquad (16\text{-}24)$$

此处

$$a_A = \frac{a_{AB}C_B + a_{AC}C_C + \cdots}{C_B + C_C + \cdots}$$

$$a_B = \frac{a_{BA}C_B + a_{BC}C_C + \cdots}{C_A + C_C + \cdots}$$

· p. 395 ·

对各种二元系的组合,所有参数都是已知的。然而,无论用这个方法,还是用后面要讲的理论修正方法,都需要测定经修正的 K_A、K_B 等值,这时不仅要测定该系统中,某一元素本身的相对强度,还要测定伴随元素的相对强度。在相对强度中不显含浓度,所以对每个元素都要有一个像(16-24)那样的方程,再联合求解。

16.6.5 *ZAF* 法

16.6.5.1 修正因子的一般描述

如前所述,一般情况下,不是总能得到成分已知且分布均匀的标样。所以,大量地使用 *ZAF* 法进行定量分析。每个元素的 *K* 值是用一个合适的标样测量并计算得到的。为避免很难测量的仪器因子,对标样和试样的测量要保持条件一致。图 16-37 中描述了修正计算的三个因子,即原子序数修正 *Z*,吸收修正 *A* 和荧光修正 *F*。总的 *ZAF* 方程为

· p. 396 ·

$$C = ZAFK \qquad (16\text{-}25)$$

原子序数修正 *Z*:将加速电压和束流固定,表明测量中在一定时间内有相同数目的电子轰

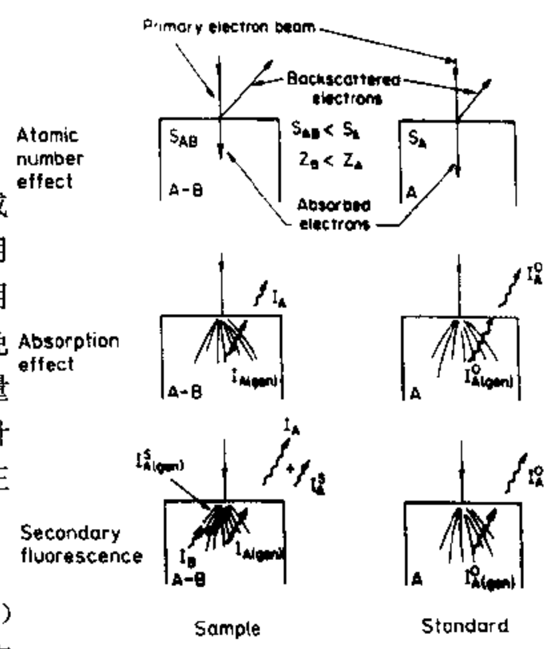


图 16-37 *ZAF* 修正因子来源的图解显示

击试样和标样。可这并不表明在试样和标样中产生离化的有效电子数相等，或者那些电子的能量分布相同。因为从材料上背散射的电子数目与平均原子序数有关，平均原子序数也影响背散射电子的能量分布。因此，平均原子序数也对留在样品中的电子的能量分布有影响。此外，能损率即阻止本领在试样和标样中也不同，因它也与平均原子序数有关。试样和标样中背散射电子和阻止本领差在计算原子序数效应中是结合在一起的。用它来计算每个电子在试样和标样中产生的X射线光子数之比。

吸收修正 A：X射线产生后，向四面八方发射。它的强度值从发生点通过样品至探测器的路程上会发生衰减。吸收效应是描述在试样和标样中X射线损失的比值。例如所测的X射线在试样和标样中的损失相等，那么 $A=1$，即没有吸收修正。这种情况是十分少见的，在 ZAF 三项修正中，通常吸收修正是最大的。

荧光修正 F：荧光修正考虑的是，探测器接受到的X射线实际包括两部分，即由电子束直接激发的和二次荧光产生的。例如在Fe-Cr系中，用20kV的电子束可以产生 FeK_α 和 CrK_α 射线。FeK_α 的能量(6.404keV)大于Cr的K激发边的能量(5.989keV)，所以Fe的K辐射还可以激发Cr。于是 CrK_α 的强度就是由电子束激发的和Fe激发的两项X射线强度之和。假如用纯Cr做标样，那么测出来的强度就要大于电子束直接激发的。如果再仔细考虑，那么连续谱中也有一部能量是可以产生荧光的，那情况就比较复杂。幸亏这部分的贡献非常小，通常将其忽略了。

16.6.5.2 原子序数修正

一个电子进入元素A的纯标样中，单位路程长度产生的离化数可表示为

$$\frac{dN_A}{dx} = Q_A n_A \tag{16-26}$$

式中，Q_A 为元素A的离化截面，用 cm^2 表示(见公式16-8)，n_A 为每立方厘米中A原子数目。

这方程可重写为

$$dN_A = \frac{C_A N_0}{A_A} \frac{Q_A}{dE/d(\rho x)} dE \tag{16-27}$$

因为

$$n_A = \frac{C_A N_0}{A_A} \tag{16-28}$$

式中，C_A 是元素A重量百分浓度，$N_0 = 6.02\times10^{23}$ 是阿伏伽德罗常量，A_A 是元素A的原子量。

量 $dE/d(\rho x)$ 常称之谓电子阻止本领 S，可用Bethe定律(16-5)式得到。一次离化的总数可用方程(16-27)积分获得，积分限为入射电子束能量 E_0 至所测X射线的临界激发能量 E_c

$$N_A = \frac{C_A N_0}{A_A} \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q_A}{S_A} dE \tag{16-29}$$

实际，如前所述，由于背散射电子的影响，真实的离化数还要少一些。乘一个背散射因子 R_A 来计算这一损失量。因此

• p. 397 •

$$N_A = \frac{C_A N_0}{A_A} R_A \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q_A}{S_A} \mathrm{d}E \tag{16-30}$$

用 R_{AB}和 S_{AB}表示成分为 AB 的样品，用 R_A 和 S_A 表示纯 A 标样，那么试样中的离化 I_A 与标样 I_A^0 之比，因而 X 射线的发生强度 $I_{A(gen)}$和 $I^0_{A(gen)}$之比就可由下式获得

$$\frac{I_{A(gen)}}{I^0_{A(gen)}} = \frac{N_{AB}\omega_A P_A}{N_A \omega_A P_A} = \frac{R_{AB}\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_{AB})\mathrm{d}E}{R_A\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_A)\mathrm{d}E} C_A \tag{16-31}$$

式中，ω_A为元素 A 的荧光产额，P_A为所测谱线在总发射谱中所占的份额，例如 $K_\alpha/(K_\alpha + K_\beta)$（注意，在考虑比值时，这些项可以消去）。

很清楚，假如 $R_{AB}=R_A$，$S_A=S_{AB}$，那么这个比值就等于 C_A（Castaing 的一级近似）。所以就不必作原子序数修正。如果试样中元素的原子序数差别很大，就要用(16-31)式作修正计算。这时要测定 R_A，R_{AB}，S_A 和 S_{AB}。R 是过压比 E_0/E_c 和原子序数 Z 的函数。对纯元素可用 Duncumb(1969)的经验公式计算，如图 16-38 所示。R_{AB}是用 A，B 两种元素之 R 值的重量百分浓度平均值算出。（注意：许多参数如 R 和 S 等的重量百分浓度平均值这一概念在定量修正中都要用，即使对很复杂的系统也可这样做）。方程(16-31)还可进一步简化，假设阻止本领不随能量改变，它就可以提到积分号外面。如果离化截面也如此，那么这个积分就不用了。Thomas(1964)就这样做，用$(E_0/E_c)/2$ 来计算 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}(\rho x)$，这样 S 就为

$$S = \frac{Z}{A}\ln\left(1.166\,\frac{E_0 + E_c}{2J}\right) \tag{16-32}$$

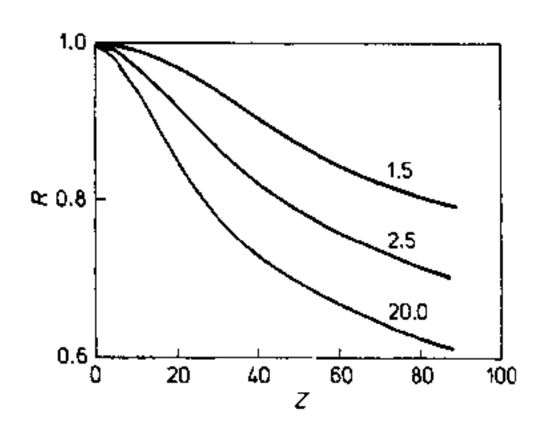


图 16-38　不同过压比时背散射因子 R 与 Z 的关系(Ducumb 和 Reed，1968)

为得到最准确的结果，可以用 Philibert 和 Tixier(1968)的方法。方程 16-31 中的积分用公式 16-5 和 16-8 来计算。关于 J 值的计算，有许多表示式，用得最多的是 Berger 和 Seltzer(1964)提出的

$$J = 9.76Z + 58.5Z^{-0.19} \tag{16-33}$$

把它代入公式(16-5)中，并注意到 Z/A 值随原子序数递减这一规律，就会发现，阻止本领 S 是随原子序数增加而减小的。而表示背散射效应的参数 R 也是随原子序数的增加而减小的，这两个参数，一个在分子一个在分母，就会产生互补效应。

• p. 398 •

16.6.5.3　吸收修正

计算吸收的一个简单方法是用 Beer 定律[方程(16-8)]，它是针对一个点源发射的 X 射线穿过一个固定厚度材料后的衰减。如 Monte Carlo 计算和图 16-9 指出，X 射线发生在试样内部的一定深度。其最大值为电子束能量衰减到不能再激发欲分析的 X 射线的那个

深度。因此，要计算由表面至这一深度内X射线在出射过程中的衰减。前面已讲过，材料中发射出来的强度比（公式16-9）与发生强度比（公式16-10）之比值就是被吸收的部分，用$f(\chi)$表示

$$f(\chi)=\frac{\int_0^{\infty}\phi(\rho z)\exp\{-(\mu/\rho)\rho z\operatorname{cosec}\psi\}\mathrm{d}(\rho z)}{\int_0^{\infty}\phi(\rho z)\mathrm{d}(\rho z)} \tag{16-34}$$

一旦得到了试样和标样的$f(\chi)$值，那么就可得到由电子束激发的试样和标样的强度比值

$$\frac{I_A}{I_A^0}=\frac{I_{A(gen)}f(\chi)}{I_{A(gen)}^0 f(\chi_0)}=\frac{R_{AB}}{R_A}\frac{\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_{AB})\mathrm{d}E}{\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_A)\mathrm{d}E}\frac{f(\chi)}{f(\chi_0)}C_A \tag{16-35}$$

现在的问题是，为了用公式(16-34)去计算试样和标样的$f(\chi)$值，必须知道不同电子束电压时，试样和标样的深度分布函数$\phi(\rho z)$。而事实上，到目前为止，只有很少一些实验测定的$\phi(\rho z)$曲线。近年来，提出一些理论方法来计算它，但必须有一个近似的物理模型，使(16-34)式成为定积分。如果能得到一个解析表达式，根据已知成分样品上获得的数据，来调整公式中的某两个参数，那么这个公式就会非常实用。Philibert(1963)就提出了这样一个表示式

$$f(\chi)=\frac{1+h}{(1+\chi/\sigma)[1+h(1+\chi/\sigma)]} \tag{16-36}$$

式中，对标样$h=1.2A_A/Z_A^2$（对试样，则用其重量百分浓度的平均值），σ值由Heinrich(1967)给出为

$$\sigma=\frac{4.5\times10^5}{E_0^{1.65}-E_c^{1.65}} \tag{16-37}$$

后来，Heinrich(1967)又提出，将A和Z消去，可将表示式改写为：

$$\frac{1}{f(\chi)}=1+3\times10^{-6}(E_0^{1.65}-E_c^{1.65})\chi+4.5+10^{-14}(E_0^{1.65}-E_c^{1.65})\chi^2 \tag{16-38}$$

16.6.5.4 *二次荧光*

• p. 399 •

方程(16-35)还需作进一步改动，才能得到测量的K值。因为如上所述，测得的X射线强度中，还可能有共存元素的特征线和连续谱中的高能部分激发的二次荧光的贡献。（连续谱荧光在下面的公式中被忽略了），所以得到的强度比应为

$$\frac{I_{A(coll)}}{I_{A(coll)}^0}=\frac{I_A+I_A^S}{I_A^0}=\frac{I_A}{I_A^0}\left(1+\frac{I_A^S}{I_A}\right) \tag{16-39}$$

其中I_A^S/I_A的值可用$\sum_i\gamma_i$代替，其中γ_i表示对荧光有贡献的各线系。关于这个值，起初由Castaing(1951)给出了一个计算公式。后来Green和Cosslett(1961)作了修改，Reed(1965)得到了γ_B的表示式如下：

$$\gamma_B = 0.5P_{ij}C_B \frac{r_A - 1}{r_A}\omega_B \frac{A_A}{A_B}\left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1}\right)^{1.67} \cdot \frac{(\mu/\rho)_A^B}{(\mu/\rho)_{spec}^B}\left[\frac{\ln(1+x)}{x} + \frac{\ln(1+y)}{y}\right] \tag{16-40}$$

式中，P_{ij}：K 线对 K 线的荧光为1；

L 线对 L 线的荧光为1；

K 线对 L 线的荧光为0.24；L 线对 K 线的荧光为4.2。

r_A：A 元素的吸收边跃迁比；

ω_B：B 元素的荧光产额；

A_A、A_B：A 元素和 B 元素的原子量；

U_A、U_B：A 和 B 的过压比；

$(\mu/\rho)_A^B$：A 对 B 辐射的质量吸收系数；

$(\mu/\rho)_{spec}^B$：样品对 B 辐射的质量吸收系数。

$$x = \frac{(\mu/\rho)_{spec}^A}{(\mu/\rho)_{spec}^B}\mathrm{cosec}\psi$$

$$y = \frac{\sigma}{(\mu/\rho)_{spec}^B}$$

把(16-34)式和(16-39)式合起来，就得到一个完整的 ZAF 的表达式

$$K_A = \frac{I_A}{I_A^0} = C_A \frac{R_{AB}}{R_A} \cdot \frac{\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_{AB})\mathrm{d}E}{\int_{E_c}^{E_0}(Q_A/S_A)\mathrm{d}E} \frac{f(\chi)}{f(\chi_0)}\left(1 + \sum_i \gamma_i\right) \tag{16-41}$$

式中略去了一些脚标。

Henoc(1962)和 Springer(1967)研究了连续谱的荧光修正方法，在修正中加一项 γ_c 项。此项修正常常是不必要的，也没有判据证明其详细计算的必要性。Myklebust 等(1970)研究指出，下列情况下，可忽略连续荧光修正：

(1) 对试样的 $f(\chi)<0.9$，

(2) $C_A>0.5$，

(3) 样品的 $\chi>300$，

(4) 用 K 线 $Z<20$，

(5) 用 L 线 $Z<50$。

16.6.5.5 迭代

·p. 400·

用(16-41)式可对一已知成分样品，计算出在一定加速电压和出射角，电子束垂直入射时的 K 值。一个试样中含多个组分，就分别算出它们的 ZAF，然后得到每个元素的 K 值。而实际情况是正好反过来的，分析的目的是要从测量得到的 K 值去算出浓度。不过，化学成分并不能表示成 K 的显函数，而在(16-41)方程中的许多表式中包含着浓度。例如，计算同时含有 B 和 C 的系统中对元素 A 的吸收系数时，要用两个元素对 A 的吸收系数的浓度平均值。对一个包含 N 个组分的系统，就要解 $N-1$ 个联立方程。解决这个问题的途径就是用迭代。图16-39所示的框图是 Criss 和 Birks(1966)提出的，最常用的迭代方

法。每个元素的起始浓度值假设为$C_i=K_i$。将C_i值归一化为100%，用 *ZAF* 方程算出相应的K_i值。一旦得到了每个元素的一对C_i与K_i值，就可用 Ziebold-Ogilvie 方程来计算拟合参数a_{ij}等值。然后，再用测量的K_i值计算新的C_i值。所有新的C_i值用来计算进一步的K_i值，这个过程重复三次。这样重复三次以后，从测量的K_i值计算的C_i值，在一定精度内，认为是不变了，也就是收敛了。

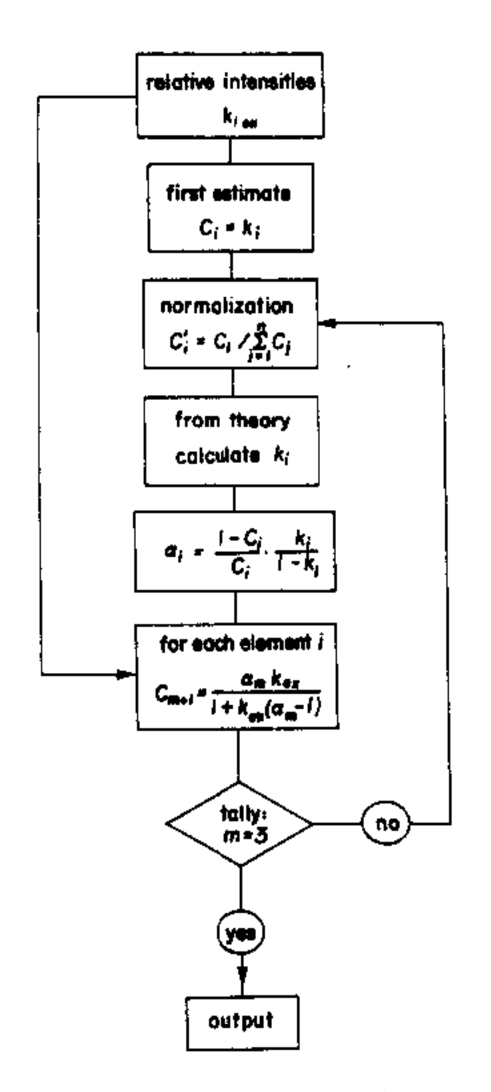


图 16-39 Criss 和 Birks 的迭代框图(Heinrich，1981)

16.6.5.6 *ZAF 法的准确性*

在16.6.2节中强调过，为了用 *ZAF* 法得到准确的数据，严格保证实验条件是十分重要的。忽视了这一点，就会造成很大的误差。在选择最佳实验条件下，大部分系统中的主元素(>10%)的相对准确度在2%以内，低含量元素的误差要大些。为了估计 *ZAF* 法的实用性，需要用已知成分并分布均匀的材料来测定其 *K* 值。Lifshin 和 Peluso(1989)用高温超导材料 $YBa_2Cu_3O_{6.8}$做了这样的工作。探针分析用的这种样品是成分均匀的。样品中的金属元素是用 ICP 测定，非计量比的氧则是用热分析方法测定的。表16-2给出了测量的 *K* 值和计算的 *K* 值的比较，误差均小于3%，且大部分都接近1%。

·p. 401·

为了验证 *ZAF* 法中各个修正项和$\phi(\rho z)$的准确性，Pouchou 和 Pichoir(1991)用了一批可靠的测量 *K* 值和计算的 *K* 值进行比较，他们用了八百多个测量结果，把K_{calc}/K_{exp}(计算/测量)值一点一点地画成一个误差直方图，示于图16-40。方法的准确性用平均值的位置相对于1的偏差来表征(等于1即表示$K_{calc}=K_{exp}$)，还可看到其对称性及离散度。将数据分类后，可以指出什么修正方法适用于何种样品。例如，*ZAF* 法不适用于低 *Z*(<9)元素，因为这种情况吸收太大，且可能因化学键而引起峰的飘移。对周期表中的其余元素，则是成功的。这个方法之所以成功，并不是因为模型很完善，每个修正因子中都引入了许

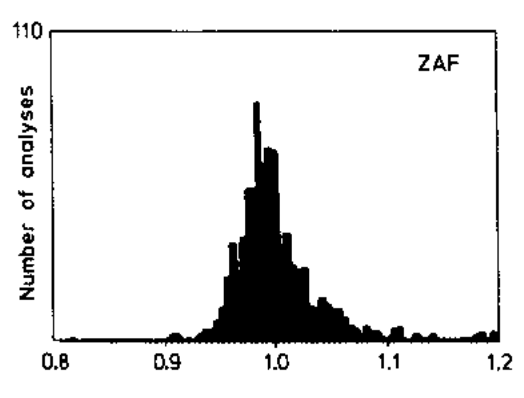


图 16-40 用 *ZAF* 法对826个分析结果进行修正得到的K_{calc}/K_{exp}的误差直方图(Pouchou 和 Pichoir，1991)

多假设。成功的原因是因为用了大量实验数据来不断地改进公式中的上述参数如 J 和 σ 等值的表示式，使其与实际情况贴近。

表 16-2　从20个晶粒测量得到的 K 值与 ZAF 计算的比较

测点	15kV			20kV		
	Y L	Cu K	Ba L	Y L	Cu K	Ba L
1	0.0955	0.286	0.365	0.0848	0.282	0.370
2	0.0948	0.288	0.356	0.0848	0.282	0.365
3	0.0974	0.291	0.365	0.0856	0.283	0.368
4	0.0967	0.291	0.355	0.0861	0.283	0.368
5	0.0969	0.292	0.363	0.0848	0.283	0.373
6	0.0935	0.290	0.362	0.0856	0.283	0.368
7	0.0936	0.285	0.363	0.0862	0.283	0.370
8	0.0950	0.289	0.359	0.0874	0.284	0.368
9	0.0956	0.286	0.365	0.0878	0.285	0.367
10	0.0954	0.287	0.364	0.0871	0.285	0.369
平均 K_m	0.0954	0.288	0.363	0.0860	0.283	0.368
标准偏差	0.00130	0.00246	0.00302	0.00111	0.00106	0.00212
ZAF K_z	0.0964	0.292	0.366	0.0864	0.282	0.378
$(K_m-K_z)/K_m$	−0.00963	−0.0110	−0.00909	−0.00441	−0.00290	−0.0264

·p. 402·

事实上，做好定量分析的关键在于仔细调整实验条件，尽量减小修正量，比如选择合适的线系和加速电压。如果条件选择不当，分析中不仅因修正模型不准会带来误差，还会因参数不准引入误差。Yakowitz 和 Heinrich(1968)指出，质量吸收系数有5%的误差的话，在 $f(\chi)>0.8$时，可产生1%的误差。

前面讨论的 ZAF 方法的准确性是对 CDS 系统的。本来 ZAF 既可用于 CDS，也可用于 EDS，因为测量数据 K 是与探测系统无关的。不过实际上因为 EDS 系统的峰背比低，计数率也低，即使装在探针上，其准确性也不能与 CDS 系统相比。更何况 EDS 系统一般是装在 SEM 上，它的束流稳定性，样品台稳定性，以及出射角的准确性，重复性都不及探针，因而其准确性更差。

现在已有许多计算机程序，使 ZAF 修正方程的计算变得日常化了(Beaman 和 Isasi，1970)。这种软件通常装在电子探针的控制系统中，或者 EDS 计算机的基本分析器中。有几个独立使用的程序，如国家标准与技术研究所的 FRAME 程序(Yakowitz 和 Heinrich，1968)，加里福尼亚技术研究所的 CITZAF 程序(Armstrong)。后者特别灵活，可单项使用也可组合起来使用。

16.6.6　$\phi(\rho z)$方法

在16.4.3节中已讲述了 $\phi(\rho z)$的概念。这儿再略加重复，它表示样品某一深度 ρz 处的

个薄片 $d(\rho z)$ 中发射的 X 射线强度，与在空间中孤立存在的同一厚度的相同材料中发射的 X 射线强度之比值。在分析低原子序数元素时，直接用 $\phi(\rho z)$ 曲线进行修正计算，比用通常的 *ZAF* 法效果要好。*ZAF* 法对低原子序数元素的修正效果不好，是因为在推导(16-36)方程时，引进了许多假设和近似。图16-41是 Pouchou 和 Pichoir(1991)将实验的 $\phi(\rho z)$ 曲线和由 Philibert 的简化模型，即假设 $\phi(0)=0$ 得到的曲线的比较。因为低原子序数元素发射的特征辐射能量低，只有靠近表面的光子才有可能不被吸收而发射出来。因此靠近表面处的分布函数不准确就会使 $f(\chi)$ 中引入较大误差，而且对低原子序数来说，此项修正又是最重要的。

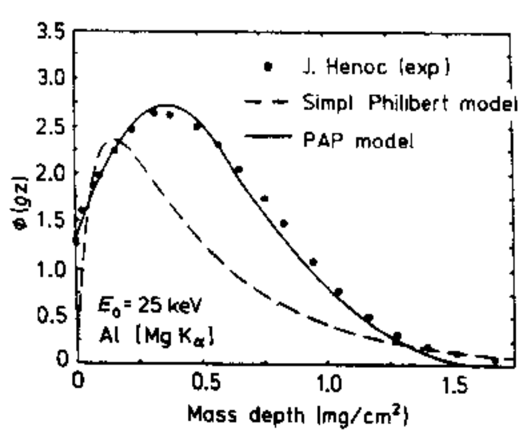


图 16-41 25kV 时铝中 MgK_α 的深度分布。比较由 Philibert 简化模型和用示踪法实验得到的曲线

·p. 403·

如果标样和试样的 $\phi(\rho z)$ 曲线已知，那么可以用方程(16-10)得到 A 元素的强度比

$$K_A = \frac{I_A}{I_A^0} = \frac{I_i^u}{I_i^s} \cdot \frac{\int_0^\infty \rho_A(\rho z)\exp(-\chi_A \rho z)d(\rho z)}{\int_0^\infty \rho_A^0(\rho z)\exp(-\chi_A^0 \rho z)d(\rho z)} \tag{16-42}$$

从 Castaing(1951)引入 $\phi(\rho z)$ 这一概念至今实验测定的曲线有限。随后，很多人想以不同实验条件下得到的数据的基础上，用一个通用的公式来描述这一函数。1981年，Packwood 和 Brown 首次成功地用高斯函数(图16-42)来描述，中心在样品的表面，然后再用一个指数项来考虑靠近表面部分的强度损失

$$\phi(\rho z) = \gamma_0 \exp[-\alpha^2(\rho z)^2] \cdot \left[1 - \frac{\gamma_0 - \phi_0}{\gamma_0}\exp(-\beta\rho z)\right] \tag{16-43}$$

表16-3中给出了每个参数的值。把(16-43)式代入方程(16-42)，得到一个能积分的表示式，可以得到 *ZAF* 中更准确的 *Z*、*A* 的组合表达式。Bastin 和 Heijliger(1984)给出下列表示式

$$Z_i A_i = \frac{\left\{\gamma R \frac{\chi}{2\alpha} - [\gamma - \phi(0)]R\frac{\beta+\chi}{2\alpha}\right\}\alpha^{-1}}{\left\{\gamma R \frac{\chi}{2\alpha} - [\gamma - \phi(0)]R\frac{\beta+\chi}{2\alpha}\right\}^*(\alpha^*)^{-1}} \tag{16-44}$$

式中的 * 指标样，*R* 值由下式给出

·p. 404·

$$R = a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5$$

由于

$$t = \frac{1}{a_i + px}, \quad i = 1, 2, \cdots 5$$

表 16-3 高斯参数的公式

$\alpha \approx 4.5\times10^5\cdot\frac{Z-N}{Z}\cdot\left(\frac{Z}{A}\right)^{0.5}E_0^{-0.75}\times\left[\frac{Z}{A}\ln\left(1.166\frac{E_0+E_c}{2J}\right)\Big/(E_0-E_c^2)\right]^{0.5}$

$J\approx 11.5\times10^{-3}Z$ and $N\approx1.3$

$\gamma_0\approx10\pi\cdot\frac{U_0}{U_0-1}\cdot\left[1+\frac{10}{\ln U_0}(U_0^{-0.1}-1)\right]$, $n=0.9$

$\approx 5\pi\cdot\frac{U_0}{U_0-1}\cdot\left[1+\frac{5}{\ln U_0}(U_0^{-0.2}-1)\right]$, $n=0.8$

$\approx\frac{\pi}{2}\cdot\frac{U_0}{U_0-1}\cdot\ln U_0$, $n=1.0$

由 $Q\cdot E_c^2\propto\frac{\ln U_0}{U_0^n}$，和 $U_0=\frac{E_0}{E_c}$ 得到离化截面

$\beta\approx10\eta\alpha$

$\approx0.4\alpha Z^{0.6}$

$\phi_0\approx1+2.8\eta\left(1-\frac{0.9}{U_0}\right)$

$\approx1+0.75\pi\eta\left(1-\exp\frac{1-U_0}{2}\right)$

在化合物中，下述所有的量均用其重量浓度的平均值：$Z, Z/A, \eta$, and $\frac{Z}{A}\ln\left(1.166\frac{E_0+E_c}{2J}\right)$

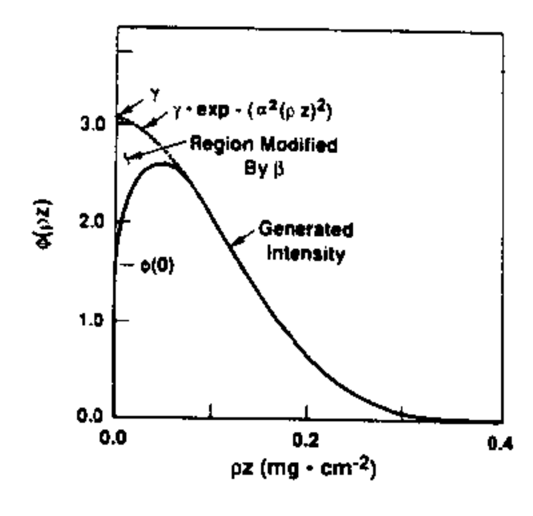


图 16-42 $\phi(\rho z)$曲线，并指出了在 Packwood-Brown $\phi(\rho z)$方程4个高斯参数 α,β,γ,ϕ 和 $\phi(0)$的功能

其中 $p = 0.3275911$

$a_1 = 0.254829592$

$a_2 = -0.284496736$

$a_3 = 1.421413741$

$a_4 = -1.453152027$

$a_5 = 1.061405429$

另一个成功地模拟 $\phi(\rho z)$曲线的工作是 Pouchou 和 Pichoir(1984)做的。如图16-43，他们把 $\phi(\rho z)$曲线分成两段抛物线，两条抛物线的交点 R_c 的斜率是相等的。此曲线的方程由下面给出：

from $\rho z = 0$ to $\rho z = R_c$:

$$\phi_1(\rho z) = A_1\cdot(\rho z - R_m)^2 + B_1$$

from $\rho z = R_c$ to $\rho z = R_x$:

$$\phi_2(\rho z) = A_2\cdot(\rho z - R_x)^2 \quad (16\text{-}45)$$

还有下面的约束条件：

- 曲线下面的积分必须等于 $F=(R/S)Q(E_0)$，
- 必须要有表面值 $\phi(0)$，
- 在 R_m 值处呈现最大值，
- 在水平轴到 R_m 时，此函数趋于0。

Porchou 和 Pichoir(1991)得到了 $R_t, R_c, R_x, A_1, A_2, B_1$和 $\phi(0)$的详细表示式。图16-44为用此模型得到的误差直方图，说明效果很好。

·p. 405·

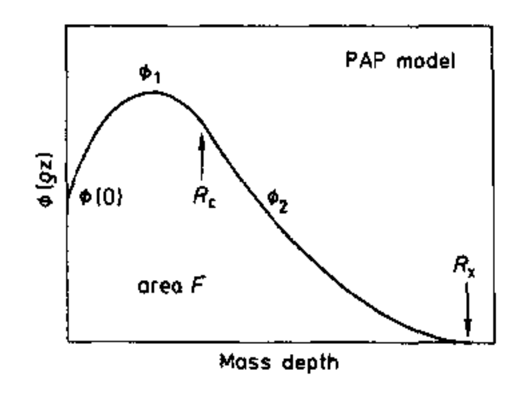


图 16-43 在 PAP 模型中用两条抛物线表示的 $\phi(\rho z)$ 的图示

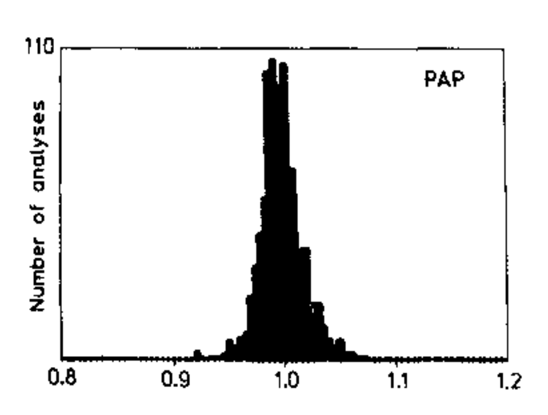


图 16-44 用826个、分析数据经 PAP 方法修正得到的 K_{calc}/K_{exp} 的误差直方图(Pouchou and Pichoir)

16.7 低原子序数元素的分析

16.7.1 特殊要求

表16-4列出了从元素 Be(Z=4)到 F(Z=9)的特征线能量和波长。这些元素由下列原因而很难分析：

表 16-4 特征线能量和相应的波长

元素	符号	Z	λ(Å)	E(keV)
铍	Be	4	114.00	0.109
硼	B	5	67.6	0.183
碳	C	6	44.7	0.277
氮	N	7	31.6	0.392
氧	O	8	23.62	0.525
氟	F	9	18.32	0.677

(1) 它们的波长全部大于10Å。因此会被样品本身及探测器吸收。对这些线的质量吸收系数不仅非常大，而且不准确。

(2) 它们的荧光产额，ω(见图16-4)比高 Z 元素低。

(3) 高 Z 元素有大量 L 线和 M 线在低能区，会对低 Z 元素的 K 线产生干扰。例如 TiL_l 线与 NK_α 线。这个问题对 EDS 尤为突出，因为在这一区域，EDS 的能量分辨率为100eV，而 CDS 为10－20eV。CDS 系统中还有一个高次衍射的干扰问题，例如 $CrK_{\alpha1,2}$ 的二级衍射为43Å，与 CK_α 的44.7Å相近。

(4) 真空泵的油或其它碳氢化合物蒸汽，会在电子束轰击样品的点上沉积一层碳。其结果会对碳的分析产生严重影响，而且会随时间而增高。

(5) 与高 Z 元素不同，在高 Z 元素中的 K 和 L 壳层与化学键无关，而低 Z 元素只有几个电子轨道，产生辐射的电子参与了化学键合，因此有时会使谱线能量发生变化，或展宽。进行定量分析时，标样的选择也需作特别考虑。例如金刚石的谱与石墨差别很大。

16.7.2 吸收效应

碳对 CK_α 的质量吸收系数为 $\mu/\rho=2373$，在20kV 时，吸收因子 $f(\chi)=0.664$，在相同的条件下测量 Fe_3C 中的C 时，因 Fe 对 CK_α 的吸收系数 $\mu/\rho=13\ 000$，所以 $f(\chi)=0.253$。在这种情况下，修正量太大，*ZAF* 方法不适用，就得用 $\phi(\rho z)$ 方法来处理。见16.6.6中的讨论。

·p. 406·

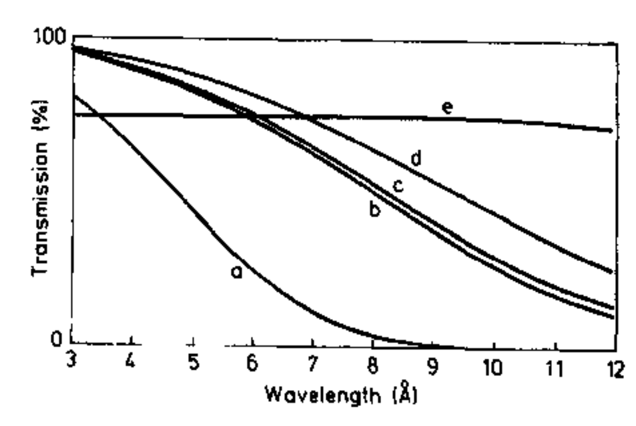


图 16-45 计数器窗的穿透率：(a) 127μmBe，(b) 6μm Mylar，(c) 25μm 的 Be，(d) 0.1μm Formvar 用一个透过率为75%的支撑网

探测器的吸收也很严重，在 CDS 系统中，流气正比计数器必须用一个非常薄的窗，以减少吸收。图16-45显示出几种窗用材料的透过率曲线只有强度很高的聚合膜可用，这些膜包括聚丙烯，蜂瓦（Formvaar）和 Nitrolucid。这些材料的厚度小于几千埃时，就可承受谱仪真空和流气正比计数器内一个大气压的压差。要用一个电腐刻制得的高透过率的网来支撑这种膜。

EDS 系统的吸收效应，包括探测器的窗，Si 晶体上的金层及表面的死层。图16-46指出，通常8μm 厚的 Be 窗对 NaK_α 的透过率为0.540，对 F 是0.060，对 O 是0.003，而对 C 是 2×10^{-6}。用三个厚度的窗得到的这种穿透率曲线，用下面的公式来表示对能量为 E 的辐射的收集效率 P_E：

$$P_E=\exp\left\{-\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Be}^{E}t_{Be}+\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Au}^{E}t_{Au}+\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}^{E}t_{Si}^{D}\right]\right\}\cdot\left\{1-\exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}^{E}t_{Si}\right]\right\} \tag{16-46}$$

式中，吸收系数分别为窗、金层和 Si 死层的。对 Be 窗来说，窗的厚度是主要的。第一个大括号表示对入射 X 射线的吸收，第二个括号（对软 X 射线是无关紧要的）是考虑高能 X 射线在穿过探测器时的损失，如高 Z 元素的辐射。

·p. 407·

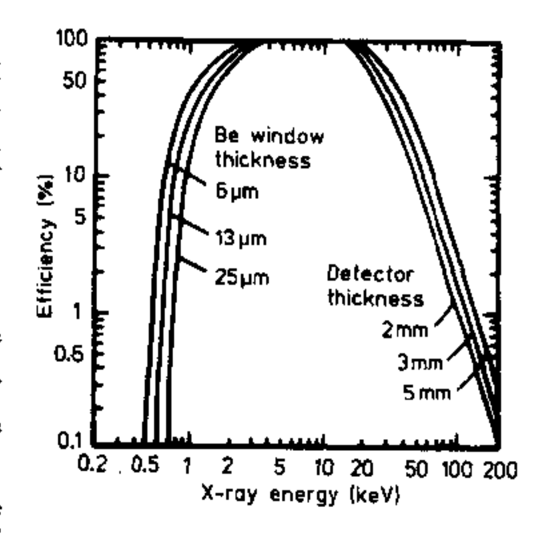


图 16-46 计算 Si 探测器的效率作为 X 射线能量函数（Woldseth，1973）

由上所述，在分析低 Z 元素时，探测器必须是无窗或极薄窗的。面这时，操作要十分小心。还要注意下列事项：在探测器的准直器上，为反射各种入射电子，要装一个磁性圈，否则会扭曲背景；样品室内所有的光源必须切断，在薄窗探测器中，窗上要镀一层不透光的材料，因为 Si 本身是透光的；最后必须避

免油和水蒸汽，因为探测晶体是在低温下工作，这种蒸汽很容易污染晶体或窗。

16.7.3 探测器的要求

·p. 408·

根据布拉格定律（方程16-12），在CDS谱仪中可以测定的最大X射线波长为$2d$，即分析晶体面间距的两倍（见表16-1）。为分析低Z元素，必须用面间距为50—100Å的晶体。天然矿物晶体的面间距没有那么大的，所以研制了各种伪晶体。最常用的是用Langmuir-Blodgett技术（图16-47，另见此丛书的第12卷，第12章）生长的硬脂酸铅。具体做法是：把一块玻璃薄片放在含硬脂酸铅的溶液中。像一滑片，先把玻璃完全浸入溶液，这样贴着玻璃就涂上了一层含Pb的硬脂酸，长

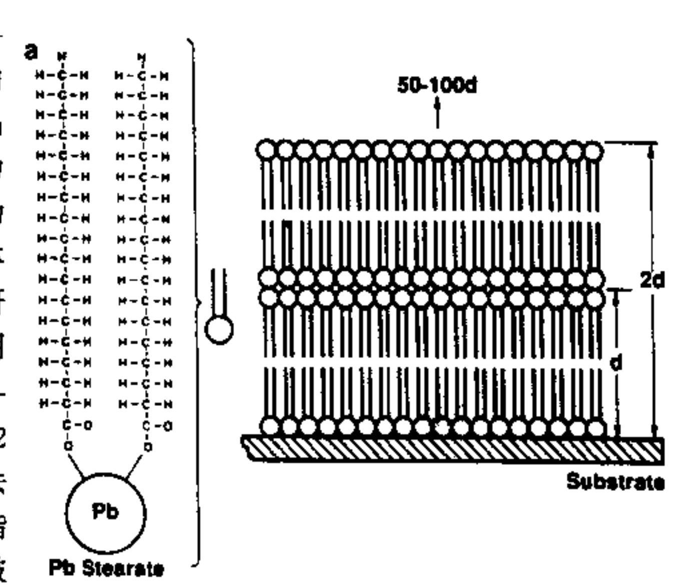


图 16-47 用Langmuir-Blodgett方法生长的伪晶体

的硬脂酸尾巴拖出来，当把玻璃从溶液中拉出来时，硬脂酸和硬脂酸粘在一起，面Pb原子形成一排在两个外表面。重复这一操作，就得到两倍硬脂酸链长度的层被一层反射率很高的Pb原子面分隔开的结构，这中间的间隔就是$2d$空间。假如用其它的分子链长度的材料，可得到更大或更小些的空间。近年来，用物理沉积的方法制备，得到称为层状人造微结构的材料，很适于作衍射晶体。图16-48是一个非晶W与C层沉积在硅片上得到的层状膜的高分辨透射电镜像。可以看到其规则的结构。图16-49显示了用这种晶体和用硬脂酸铅测得的BK_{α}谱的比较，对所有的低Z元素都有相似的改进。

·p. 409·

在EDS系统中，对探测器最重要的要求是低噪声。对轻元素来说，产生的电子-空穴对数目少，而且峰值骑在一个很大的背景上。对此类元素的分析，还有一个与脉冲堆积线路有关的问题，因为用在快速放大器的甄别器要设置一个阈值，而此阈值必须接近噪声水平。

16.7.4 降低C污染

·p. 410·

图16-50显示了在普通的真空系统（机械泵和油扩散泵）中，C在纯Cu试样上随时间增长的情况。如果不作特殊防范，在10min内表面增C为0.2wt.%。预防的办法可用一冷指（图中数据所示），或者用一喷气嘴（Duerr和Ogilvie，1972；Bastin和Heijliger，1990）。冷指的作用是使蒸汽在与电子束交互作用前就沉积。而低压空气喷嘴与电子束的离化能力相配合可不断地除去因轰击溅射产生的污染膜。



图 16-48 层状人造微结构的透射电子显微像(Courtesy of Ovonics)

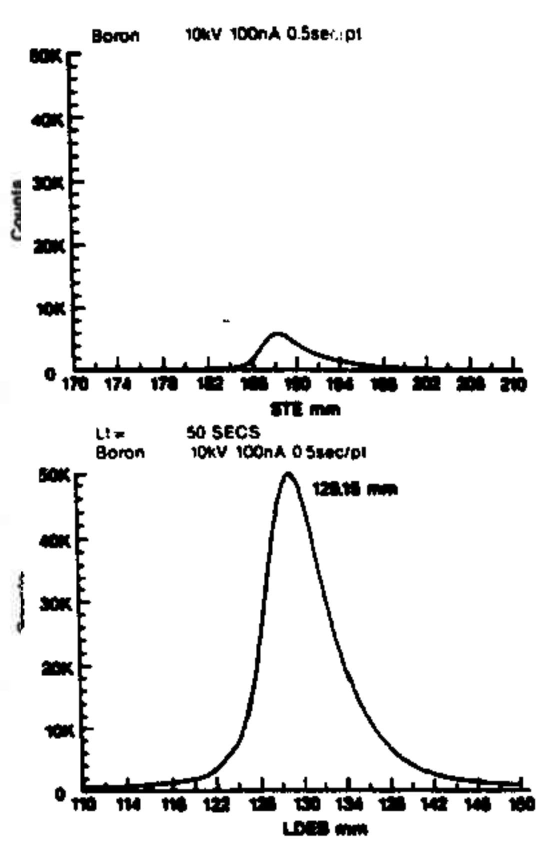


图 16-49 用 LDEB 测 $BK_α$ 相对 STE 的改进(Courtesy of C. Nielsen, JOEL.)

16.7.5 化学键效应

如前所述，在高原子序数的元素中，电子跃迁(特别是 K 与 L 壳层的电子)而发射的 X 射线能量是与元素的化合状态无关的。例如，$CuK_α$ 光子的能量在 Cu, CuO 或 Cu_2O 中是一样的，因为 Cu 的 K 与 L 壳层与化学键无关，当然其能量不变。如图16-51指出，对 $TiK_α$

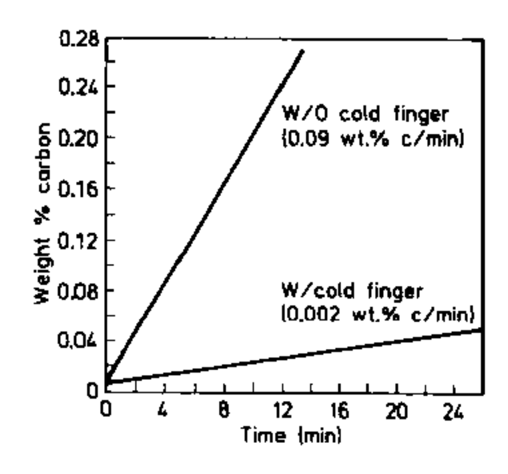


图 16-50 在 Cu 上进行污染试验时 C 的增长情况(10kV, 10μm, 50nA)

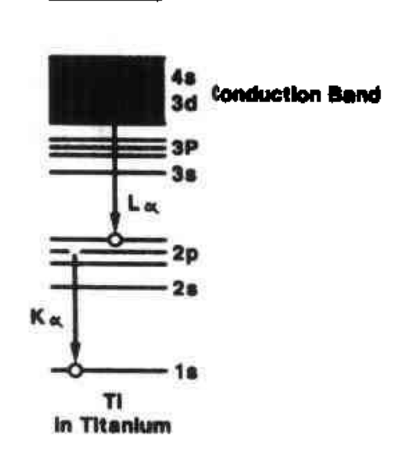


图 16-51 在软 X 射线谱中化学漂移峰和展宽的来源

也如此，但其M和N层电子就不一样，因为这些电子参与了键合，这种情况下，其K谱线很明锐，而TiL谱线就变宽了。如果Ti原子周围被O原子包围，那么TiL谱线就更复杂了。因为Ti的外层电子与O原子共有，在L层中形成的空位是由参与键合层中的电子来填充的，因此这个谱线不再明锐，它由附加的和展宽的峰组成。事实上，在不同的Ti的氧化物上得到的谱线是有差别的。这时，如果我们选择TiL$_{\alpha}$线，而不是K$_{\alpha}$线来测量，又采用CDS谱仪常用的方法，设置好峰值位置，分别测量试样和标样的强度来得到强度比K，就会出现误差。这一例子中，很显然的，若选择K$_{\alpha}$线，就不会有问题。而在低原子序数的元素中，情况就不同了，因为对这些元素来说，L电子就是最外层了。图16-53给出了立方的BN，六角的BN和纯B上得到的BK$_{\alpha}$谱线，这儿既看到了谱线的飘移，还看到两个N化物上的卫星峰。

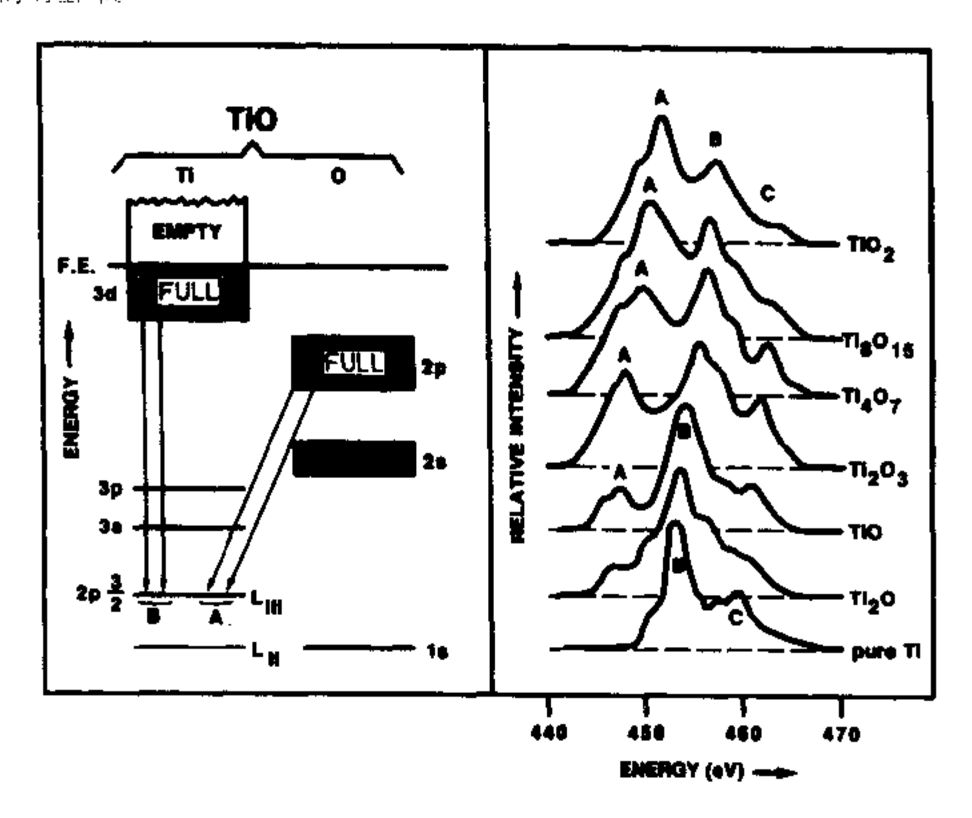


图 16-52　在Ti氧化物中化学飘移和附加峰的来源

·p. 411·

要观察谱线展宽和峰位飘移效应，需要CDS系统的能量分辨率。而进行定量分析时，则不能再用峰值强度而必须用积分强度来计算强度比。其理由则要回到定量分析的基本原理，X射线的强度是与K壳层的离化数成正比的，为测定此离化数，必须收集弛豫过程中所发射的全部X射线光子。在CDS中通常只测峰值强度是因为在标样和试样上峰形是不变的。在高原子序数元素的定量分析中，对试样和标样的峰值与面积比是相同的，因此可以采用测峰值强度的方法。

16.7.6　低Z元素的定量分析

虽然在低Z元素的分析中存在很多困难，不过还是有一些方法可使其进行准确的定

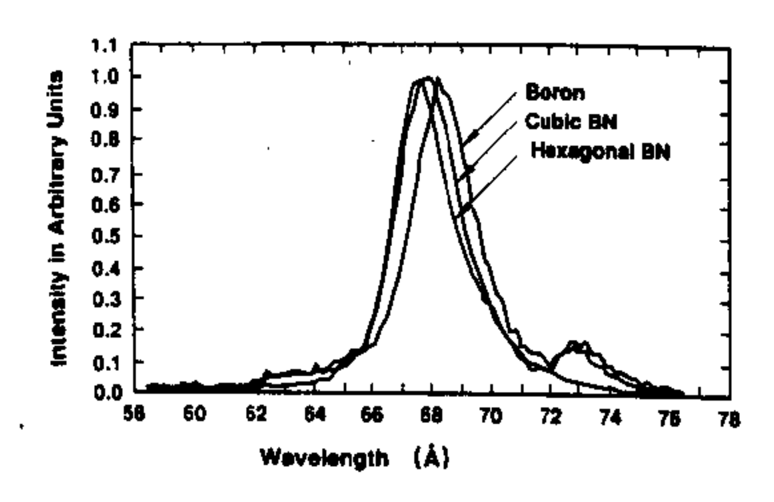


图 16-53 从纯 B，立方 BN 和六角 BN 上得到的 BK$_α$ 谱线

量分析，其误差甚至可低于1%。早期的一些工作是选用一些特殊的标样。如分析铁或合金中 C 时，Duerr 和 Ogilvie(1972)用一系列标样，制备了校正曲线，如图16-54，可测到0.1%的 C。对其它的系统，低 Z 元素的校正曲线不易获得，就得用理论计算的方法。前面讲过 ZAF 不适用于低 Z 元素，只能用 $\phi(\rho z)$法。Porchou 与 Pichoir(1991)和 Bastin 与 Heijliger (1991)都指出，只要实验条件合适，又有好的质量吸收系数，用 $\phi(\rho z)$法修正可得到与高 Z 元素相似的准确性(2%—4%)。

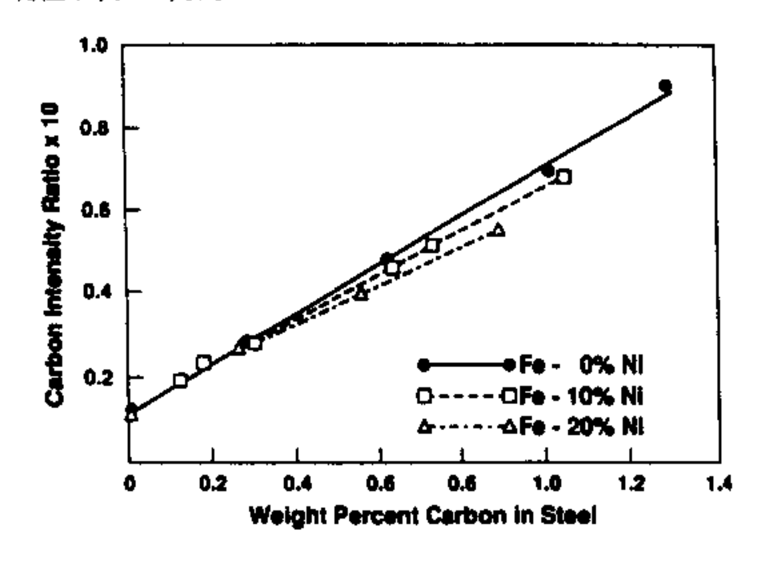


图 16-54 在 Ni 钢中 C 的 EMA 校正曲线(Fisher 和 Farningham，1972)

16.8 X 射线计数统计学与精度

•p. 412•

X 射线显微分析的核心是要在试样和必须的标样上的一定区域中，收集足够的 X 光计数。在理想的条件下，应在同一点上重复测量，得到用泊松分布所描述的发生频率与记录的光子数 I_c 的关系曲线。对大量的计数，这一分布可用高斯或正态分布曲线来描述，如

图16-55。泊松分布的标准偏差为计数平均值的平方根

$$\sigma^2 = \bar{I}_c \tag{16-47}$$

如果测量的平均值已知，那么测量值在 $I_c+\sigma$ 和 $I_c-\sigma$ 之间的几率为68%。相似地，此值在 I_c＋或－2σ 之间的几率为95%。而在 I_c＋或－3σ 的几率为99.5%。分数表示的标准偏差或标准计数误差为

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{I}_c} = \frac{1}{\sqrt{\bar{I}_c}} \tag{16-48}$$

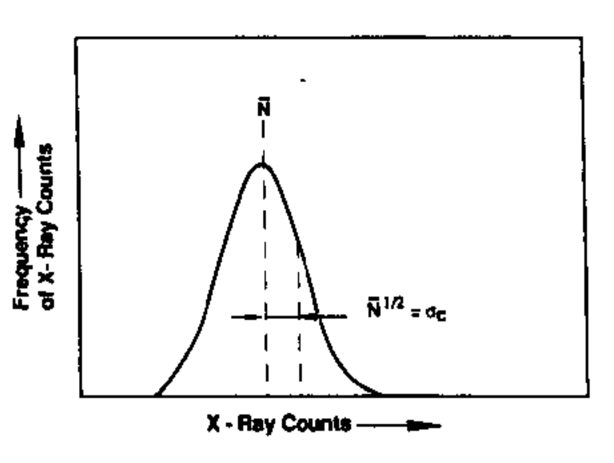


图 16-55　X 射线发射谱的高斯曲线。在理想条件下得到的标准偏差

随着总计数的增加，这个分数表示的偏差(标准偏差被平均计数除)减小，而测量的精度就提高。为了使测量浓度有足够的精度，首先要知道 K 的测量精度。每次测量都要依次测量试样和标样的峰值计数，以及试样和标样的背景计数。在测量 A 元素的 K 值时，变量(σ^2)由下式给出

$$\sigma_A^2 = \frac{(I_A + I_{A(bg)})(I_A^0 - I_{A(bg)}^0)^2 + (I_A^0 + I_{A(bg)}^0)(I_A + I_{A(bg)})^2}{(I_A^0 - I_{A(bg)}^0)^4} \tag{16-49}$$

式中，I_A 和 I_A^0 分别表示试样和标样上元素 A 的强度，而 $I_{A(bg)}$ 和 $I_{A(bg)}^0$ 则分别表示其背景。

•p. 413•

一旦对一给定的 K 得到了 σ 值，那么 $K\pm3\sigma$ 就知道了，将其代入计算浓度的转换公式，就可以得到置信度为99.7%的边界。由方程(16-49)，增加计数时间，可提高 K 值测量精度。当需要测定两个试样上，或试样上两个区域微小成分差别时，必须要足够的计数。如果收集的计数不够，则由于统计波动超过了方法本身的准确性而产生误差。例如测定试样中的 Ni 含量，在含量为50%时，用通常的 ZAF 法，相对于标样的误差只有1%，如计数太低，其测量精度为50%±5%，所以永远达不到方法本身的准确性。可以用若干方法来提高单次测量的总计数，包括延长计数时间，增加束流或加速电压，以及选择不同的线系等。而每种方法也都有其不利的一面，必须加以考虑。如延长计数时间，可能会有电子束的飘移，和样品位置的飘移，还可能产生污染。增加束流在 EDS 系统中引起脉冲堆积，在 CDS 系统中，计数太高也会使正比计数器产生非线性行为。提高加速电压，则因为穿透深度加大而影响空间分辨率。所以要指出，从方程(16-49)估计的误差，是纯粹从计数统计学角度考虑的。如果实验做几天，试样又反复地插入和取出，高压和束流反复开关，这时会引入许多随机因子，影响其重复性，这种情况下，即使在最佳的仪器条件下，其实际的 σ 值也会达到单纯从统计学计算得到的误差的两倍。

相对于线扫描或点分析而言，作面扫描时更得考虑统计学问题。面扫描可以提供某一元素分布的重要信息。这时，在每个像点上收集数据的时间很短，因此收集的计数很少，只有一定含量的元素才能检测。

有一点非常重要，分析者首先要对本分析的准确性、精度、分辨本领及探测极限等要

求心中有数。然后根据这些要求，选择合适的分析方法，选择仪器参数(如每秒每 nA 的计数)，这样才能选择合适的计数方法，达到你的目的，取得满意的结果。

16.8.1 痕量元素的分析

因为在低浓度时，由计数统计学很难判断是有个小峰还是背景起伏。Ziebold(1967)指出最小检测浓度可用下式表示：

$$C_{\mathrm{MDL}} \geq \frac{3.29a}{\sqrt{nt\,I^0(I^0/I^0_{\mathrm{bg}})}} \tag{16-50}$$

I^0为纯元素的计数率，I^0/I^0_{bg}为纯元素的峰背比，a 是用方程(16-23)得到的参数，t 为每次测量的时间，n 为测量次数。例如，$I^0=10\ 000$，$I^0/I^0_{\mathrm{bg}}=200$，$n=10$，$t=30$，$a=1$，则 $C_{\mathrm{MDL}}=134\mathrm{ppm}$。这些数据都相当于 CDS 系统测量某些元素的真实值。用 EDS 系统，其 C_{MDL}要大10倍。

•p. 414•

16.9 无标分析

原则上，对一已知成分样品来说，每个电子产生的 X 射线光子总数是可以计算出来的。假如测量条件已知，探测器的响应效率已知，那么测量的 X 射线数量也可以得到。Lifshin 等(1977)在仔细测定了 EDS 系统的几何条件及探测器的响应后，测量了不同加速电压下，几种纯元素的 X 射线强度。这种类型的测量，对 EDS 系统比较容易做。因为在2－10kV 范围内，探测器的响应接近100%，在探测器前面某一固定位置放一个光阑，其几何条件也就固定了。将一法拉第杯放在样品位置，用一较好的电流计仔细测量束流。而同样的测量对 CDS 系统就比较困难，因为分析晶体的反射率和正比计数器的总效率都是未知的，其几何效率和探测器的响应都很难测定。如前面讲过的如果有 K 值可用，就不必进行测量，使定量计算大大地简化了。

如果能对样品中的全部元素进行测量，并归一化为100%，那么在不知道几何收集效率，不知道束流的情况下，也可以进行定量分析。有好几种方法进行这种计算，然而不幸的是这些计算都是厂家在一定条件下做的。不管怎样，其基本原理如下：如果仪器的性能可以完全重复，束流可准确测量，那么只要把标样的标准谱存起来，在任何束流下都可用此定标。这些数据使用时，要认定高压是相等的，束流要准确测量，探测器的物理条件相同，仪器因子不变。因为束流的测量很难达到要求的准确度，所以，实际测量时，还要测量一个标样的 X 射线谱，然后，用它来标定其它的标准谱。而且所测标样必须要是原来已测过的那一组中的一个。再假如你要测的元素在原来测过的标样中没有，那么也可用理论计算的方法，算出此元素的一条线相对于另一元素的相应谱线的强度。有了理论(或实验)测定的比值，再测量单个标样的强度，就可由此比值算出其它标样的强度。这个方法要知道探测器的响应函数，所以只能在 EDS 系统中应用(见方程16-46)。最后，如果标样强度不知道，还可以估计一个标样的强度，再用理论方法去计算出它与其它纯元素标样的比值，然后再去计算相应的强度值。一旦所有标样的强度得到了，就可以算出每个元素的 K 值，再用 ZAF 或 $\phi(\rho z)$计算出相应的浓度。当然这是比较粗糙的，因为原始的标样强度是估算的。

然而，如果再加上一个约束，就是样品中的组分浓度之和为100%。那么估计一个标样值是可以的，最后可希望用迭代的方法来获得准确的值。所以说，这个方法或者要知道并测量试样中所有的元素(至少是大于1%的元素)，或者，如果有一个元素不能测的话，就要由其余组分算出其重量百分浓度，如像已知计量比的氧化物的情况。

·p. 415·

这儿描述的“无标分析”有点用词不确切，因为实际上并不是不用标样，而是在进行分析时不同时测标样。此标样的数据，或者是事先测好的，或者是计算得到的。一般来说，无标分析总是不及同时测标样准确，无论用 ZAF 还是 $\phi(\rho z)$ 来修正均如此。无标分析遇到的实际问题是实验条件的重复性，理论模型的准确性，或有时不能知道系统中的全部组分。无论什么时候，用无标分析时，要与常规的方法进行比较、检验。另一个检验的方法是用不同的工作电压，对均匀样品进行测量，看其结果是否相同，以确定方法的可靠性。

16.10 薄膜分析

在电子的穿透深度超过表面层厚度时，可用 X 射线信号来测量薄膜的厚度。图16-56a 是 Bolon 和 Lifshin(1973)的工作，由此图可以看到，Au M_α 的 X 射线强度比 K(薄膜上的强度与块状标样之比)是膜厚的函数，金膜沉积在两种基体上，测量在20kV 进行。可以看到，对高原子序数的基体如 W 上，因为背散射电子的增加而使 K 值增高。图16-56b 是 Si 上的金膜，用不同加速电压测量的结果。加速电压降低，K 值变大。这是因为电子穿透深度变小，大量的电子消耗在薄膜中。这时，如果能得到这样一套标样，其基体与薄膜材料与试样相同，且已知膜厚，那么就可用检量线的方法，准确测量膜厚。有许多测量膜厚的方法，如湿法化学分析，Rutherford 背散射，石英晶体振荡器测厚用于沉积过程中，β 背散射和透射电镜的截面测量等。而不巧的是，最准确的方法是破坏试样的，因此就出现了这样一个问题，电子探针测量的区域是否与该方法测量的相吻合。图16-56的结果是纯元素膜沉积在纯元素基体上的情况。另一种更极端的情况是未知成分，未知厚度的膜沉积或浸埋

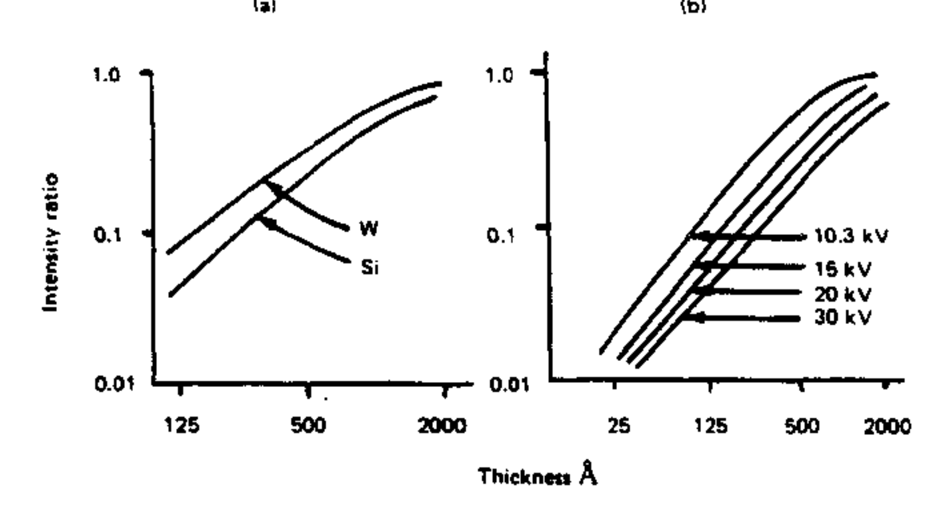


图 16-56　在固体基体上金膜的测量强度比，M_α 辐射：(a) Si 和 W 为基体，20kV；(b) Si 基体，在不同加速电压。(Bolon and Lifshin，1973)

在未知成分的基体上。有关这种复杂情况的问题，也有一些这方面的研究工作(Pouchou和 Pichoir，1991；Packwood，1991)，他们对 $\phi(\rho z)$函数进行一些修改，下面给出了单表面层的情况

$$K_A=\frac{I_{\rm film}}{I_{\rm std}}=\frac{C_A\int_0^t\phi_A(\rho z)\exp(-\chi_A\rho z)d(\rho z)}{\int_0^\infty\phi_A^0(\rho z)\exp(-\chi_A^0\rho z)d(\rho z)} \qquad (16\text{-}51)$$

式中 t 是膜的质量厚度。

表 16-5 用 PAP 方法自动测定三元 Cu-Pd-Au 膜在 SiO_2基体上的厚度与成分。实验数据是在20kV，52.5°出射角测量的(引自 Pouchou 和 Pichoir，1991)

#	元素	由 NBS 标定(核背散射)		实测 (EPMA)		计算 (PAP model)	
		C	μg/cm²	K-ratio	Line	C	μg/cm²
1	Cu	0.319	282	0.191	K	0.317	278
	Pd	0.347		0.157	L	0.350	
	Au	0.334		0.157	M	0.333	
2	Cu	0.607	235	0.301	K	0.605	229
	Pd	0.198		0.0766	L	0.204	
	Au	0.195		0.0718	M	0.193	

·p.416·

表16-5给出的结果是 Pouchou 和 Pichoir(1991)用修改的 PAP 模型计算在 SiO_2基体上两个不同的 Cu-Pd-Au 膜的结果。

16.11 特殊几何条件

16.11.1 倾斜样品

·p.417·

通常的电子探针分析方法是针对电子束垂直入射在平面试样上的情况。X 射线是在要测量的相内发生，而且以已知的出射角离开此相。在装 EDS 探测器的 SEM 中，有时电子束不可能垂直入射。如果试样朝着探测器倾斜，那么 X 射线的深度分布就变了，从而吸收修正也要变。解决此问题的一个方法是用下面的 χ 值代入 ZAF 中的吸收修正项：

$$\chi(\theta')=\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^i_{\rm spec}\operatorname{cosec}[\psi(90°-\theta')] \qquad (16\text{-}52)$$

式中 θ'为样品的倾斜角，$(\mu/\rho)^i_{\rm spec}$为样品对元素 i 的质量吸收系数。这时 $f(\chi)$的绝对值可能有误差，但试样相对于标样的吸收因子的比值则显示出很好的结果。也有对 $\phi(\rho z)$方程作一些修改，使其适用于倾斜样品的条件，用 Monte Carlo 计算(Pouchou 和 Pichoir，1969)得到较好的深度分布函数，从而得到较好的修正结果。

16.11.2 颗粒

作为一级近似，在相同的电压下，特征 X 射线产生的体积与连续辐射产生的体积是

相同的。因此，Small 等(1978)，Statham 和 Pawlay(1978)提出在颗粒上测得的峰背比应该与颗粒大小无关，而且与成分相同的块状样品中的比值相等：

$$\frac{I_{\text{particle}}}{I_{\text{particle(bg)}}} = \frac{I_{\text{bulk}}}{I_{\text{bulk(bg)}}} \tag{16-53}$$

把这个方程重新排一下，就得到块状标样的强度值。用此强度值经 ZAF 或 $\phi(\rho z)$ 计算，就可得到同一工作条件下的块状标样的强度：

$$I_{\text{bulk}} = \frac{I_{\text{particle}}}{I_{\text{particle(bg)}}} I_{\text{bulk(bg)}} \tag{16-54}$$

在这儿只有一项不知道，即 $I_{\text{bulk(bg)}}$，它可由纯元素标样来计算：

$$I_{\text{bulk(bg)}} = \sum_i C_i I_{i\text{bulk(bg)}} \tag{16-55}$$

开始假设

$$C_i = \frac{k_i}{\sum_i k_i} \tag{16-56}$$

上面这个方程就变成块状标样定量修正迭代环中的一部分，而 C_i 值在每一次迭代中得到改进。虽然这个方法用起来比较直接，但仍有几个问题：(a)因为颗粒样品和块状标样的截面积不相等，所以严格地说特征辐射和连续辐射发生的体积有差别，认为其峰背比相等有一定误差。(b)在块状样品上的平均背景不严格地等于其重量百分浓度的平均值。(c)除非颗粒上的背景计数很大，如果不是这样，从统计学来说，一个大数被一个小数除会产生很大的误差。

·p. 418·

对分析小于电子束穿透和散射体积的颗粒问题，Armstrong 和 Busceck(1975，1985)提出用一个三维函数 $\phi(\rho x, \rho y, \rho z)$，来代替 $\phi(\rho z)$。他们还对吸收和荧光计算进行了修改，用来处理标准几何状颗粒，包括立方，柱体和半球等。也有用 Monte Carlo 法作颗粒分析(Newbury 等，1980；Joy，1984)，这个方法在分析任意形状的颗粒中很有潜力，易于计算，但也存在几个限制：(a) 要想得到足够精度的计算结果，就需计算足够的轨迹，因而计算时间比较长。(b) 它是基于不太严格的理论模型得到的，不像 ZAF 法那样准确。(c) 实际情况下，是无法知道嵌镶颗粒的形状，因此无法定义其物理边界。

16.11.3 粗糙表面

在分析粗糙表面(非抛光表面)时，存在着许多潜在的误差来源，应尽量避免。最大的效应是吸收，极端情况，若电子束进入一个洞内，X 射线可以完全被吸收面无法检测。表面为几微米或几十微米粗糙度时，产生的强度变化约为百分之几到几十，是与特征谱线的能量及出射角有关。处理这一问题的方法有：(a) 什么也不做就用 ZAF 法，(b) 用 ZAF 法，把浓度归一化，(c) 用峰背比法，(d) 用模型法。前两个方法会引起很大误差，应该避免。除非在粗糙表面上测得的点与点之间的差只有百分之几，才可勉强应用。假如表面不规则的话，第三个方法比较好，但仍要考虑前面讲过的几个限制。最后一个说到的模型，现在尚未建立，那是将来的工作，所以请记住，分析试样尽可能抛光，否则用现在的定量分析方法不可能得到准确的结果。

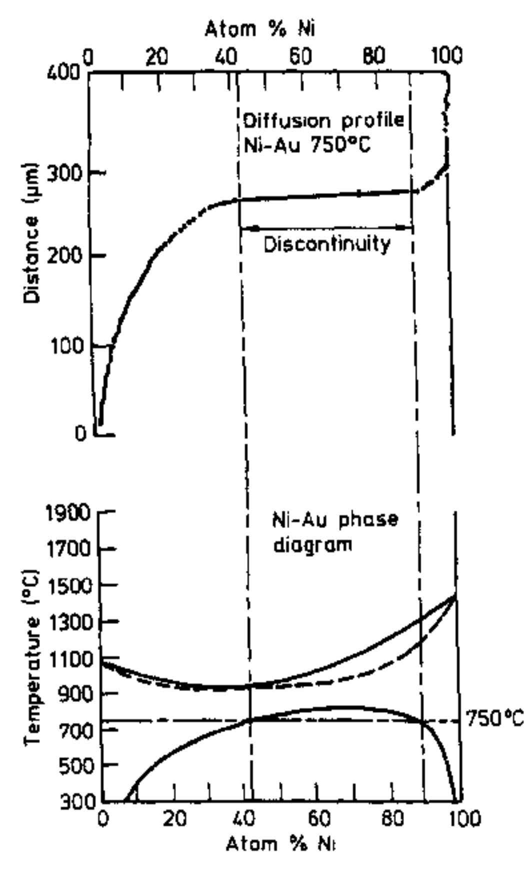


图 16-57 纯金纯镍扩散偶在750°C退火后的浓度分布曲线，不连续处表示在该温下 Ni-Au 相图上两相区的边界

16.12 应 用

·p. 419·

从50年代此技术发展以来，应用范围很广，包括冶金、陶瓷、电子学、生物、医药和地质。在新材料的研究中，得到了许多有价值的结果，如测定不同温度和时间下，合金的熔化和凝固工艺，许多陶瓷和合金的相图用电子探针的定量分析结果而得到了改进，用扩散偶方法可测定相界和扩散系数。图16-57(Lifshin，1966)是在750℃，退火8×10^5s 后，纯 Ni 和纯 Au 扩散偶上 Ni 的浓度分布图。明显的不连续处说明存在相界，它代表在此退火温度下，Au 在 Ni 中和 Ni 在 Au 中的最大溶解度。由扩散偶得到的浓度曲线，可算出扩散系数(Matano，1933)。Romig 等(1985)用微束分析法测定得到了比较全面的固态扩散数据。

材料分析的许多领域中，痕量水平的低浓度分析很重要。如 Bence 等(1980)为研究岩石的成因而研究了矿石中的痕量元素。图16-58给出的浓度数据与峰背比的关系，其浓度范围为100ppm 到1000ppm。在冶金方面的文献中，也有许多测量痕量元素的例子，有一些痕量元素可使材料强化，而有时候痕量杂质又可影响其力学性能。近年来遇到这样一个问题，要分析 Ti 合金中的 N，当 N 含量接近1%时，存在"硬 α"会引起严重的脆性。用新的多层膜晶体作衍射晶体可以测 N(见16.7.3)。分析 Fe 中1%以下的碳在实践中常常是很重要的。

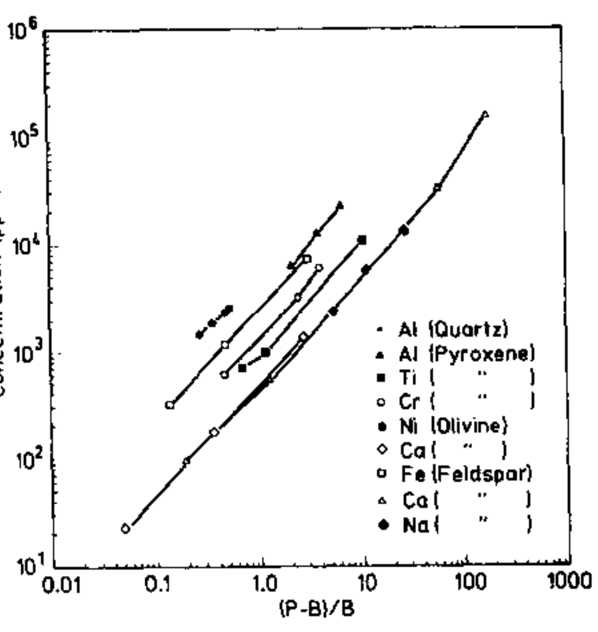


图 16-58 峰背比随浓度的变化、不同基体中的痕量和微量元素(Bence 等，1980)

·p. 420·

应该指出，虽然电子探针在研究材料中是一个独特而有力的工具，而与其它方法结合时能发挥更大的作用。在材料研究中，有许多情况要测定小于1μm的尺寸，这就超出了电子探针通常分析

的范围。如 Ni_3Al 对 Ni 基高温合金有重要作用，而这种相往往只有几千埃，最好用透射电镜来观察。在本书2A 卷中的第2章，Hall 指出，用这种方法可分析单个相。在分析敏化不锈钢中靠近边界的小析出相和贫化现象时也如此。探针方法也可用来测量合金的平均成分，假如合金不太均匀，则可将电子束放大，或在一定区域扫描。

16.13 参考文献

Aitken, D. W., Woo, E. (1971), *The Future of Silicon X-ray Detectors, Energy Dispersion X-ray Analysis: X-ray and Electron Probe Analysis, ASTM STP 485*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 36–56.

Armstrong, J. T., Busceck, P. R. (1975), *Anal. Chem. 47*, 2178–2182

Armstrong, J. T., Busceck, P. R. (1985). *X-Ray Spectrom. 14*, 172–182.

Bastin, G. F., Heijliger, H. J. M. (1984), *Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron in Binary Borides*, internal report. Eindhoven, Netherlands: University of Technology.

Bastin, G. F., Heijliger, H. J. M. (1990), *Proc. 12th. Int. Cong. Electron Microscopy*, Vol. II: Peachy, L., Williams D. (Eds.). San Francisco: San Francisco Press, pp. 216–217.

Bastin, G. F., Heijliger, H. J. M. (1991), *Electron Prove Quantitative*. Heinrich, K. F. J., Newbury, D. E. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 145–161.

Beaman, D. R., Isasi, J. A. (1970), *Anal. Chem. 42*, 1540.

Bence, A. E., Braade, S., Indelicato, G. J., Allen, F. (1980), *Proc. 8th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*. Midland, MI: Pendell Publishing Co., pp. 238–548.

Berger, M. J., Seltzer, S. M. (1964), *Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons, NASA SP-3012:* Washington, DC: NASA.

Bethe, H. A. (1930), *Ann. Phys. (Leipzig) 5*, 325.

Bishop, H. E. (1965), *Proc. Phys. Soc. (London) 85*, 855–868.

Bolon, R. B. (1972), *General Electric Corporate Research and Development Center*, unpublished.

Bolon, R. B., Lifshin, E. (1973), *Proc. 8th National Conference Electron Probe Anal. EPASA*, New Orleans, paper *31*.

Castaing, R. (1951), Ph.D. Diss., Univ. of Paris.

Castaing, R., Deschamps, R. (1954), *C. R. Acad. Sci. 238*, 1506.

Criss, J., Birks, L. S. (1966), *The Electron Microprobe:* McKinley, T. D., Heinrich, K. F. J., Wittry, T. D. (Eds.). New York: John Wiley & Sons, p. 211.

Curgenven, L., Duncumb, P. (1971), *Simulation of Electron Trajectories in a Solid Target by a Simple Monte Carlo Technique*, Tube Investments Research Lab., *Rep. 303*.

Duerr, J. S., Ogilvie, R. E. (1972), *Anal. Chem. 44*, 2361.

Duncumb, P. (1969), unpublished.

Duncumb, P., Reed, S. J. B. (1968), in: *Quantitative Electron Probe Microanalysis:* Heinrich, K. F. J. (Ed.), NBS special publication 298, p. 33.

Fiori, C. E., Myklebust, R. L., Heinrich, K. F. J. (1976), *Anal. Chem. 48*, 172.

Fisher, G. L., Farningham, G. D. (1972). *Quantitative Carbon Analysis of Nickel Steels with the Electron Probe Microanalyzer*. ASM Material-Engineering Congress. Cleveland, OH.

Green, M. (1963), *Proc. Phys. Soc. (London) 82, 2*, 204–215.

Green, M., Cosslett, V. E. (1961), *Proc. Phys. Soc. (London) 78*, 1206–1214.

Heinrich, K. F. J. (1966), *Bibliography on Electron Probe Analysis and Related Subjects:* McKinley, T. D., Heinrich, K. F. J., Wittig, D. B. (Eds.), pp. 979–1030.

Heinrich, K. F. J. (1967), *2nd Nat. Conf. Electron Microprobe Analysis*, Boston, Massachusetts, June 1967, paper *7*.

Heinrich, K. F. J. (1972), *Anal. Chem. 44*, 350–354.

Heinrich, K. F. J. (1981), *Electron Beam X-ray Analysis*. New York: Van Nostrand Reinhold.

Henoc, J. (1962), Ph.D. Diss., Univ. of Paris.

Joy, D. A. (1984), *J. Microsc. 136*, 241.

Lifshin, E. (1966), *MS Thesis*, Rensselaer Polytechnic Institute, NY.

Lifshin, E., Peluso, L. A. (1989), *Microprobe Analysis of Thin* $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ *Superconducting Films, Microbeam Analysis*.

Lifshin, E., Ciccarelli, M. F., Bolon, R. B. (1973), in: *Proc. 8th Nat. Conf. Electron Probe Analysis*, New Orleans, LA.

Lifshin, E., Ciccarelli, M. F., Bolon, R. B. (1977), in: *X-Ray Optics and Microanalysis:* Ogilvie, R. E., Wittry, D. B. (Eds.). Boston, MA, paper 104.

Matano, C. (1933), *Jpn. J. Phys. 8*, 109.

Moseley, H. G. J. (1913), *Phil. Mag. 26*, 1024.

Myklebust, R. L., Yakowitz, H., Heinrich, K. F. J. (1973), *NBS Tech. Note 796*. Washington, DC: Nat. Bur. Standards, U.S. Dept. Commerce.

Newbury, D. E., Myklebust, R. L., Heinrich, K. F. J., Small, J. A. (1980), in: *Characterization of Particles, NBS Special Publ. 533*, 39–62.

Packwood, R. H. (1991), *Electron Probe Quantitation:* Heinrich, K. F. J., Newbury, D. E. (Eds.). New York: Plenum Press.

Packwood, R. H., Brown, J. D. (1981), *X-ray Spectrom. 10*, 138.

Pell, E. M. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 291.

Philibert, J. (1963), in: *Proc. 3rd Int. Cong. X-Ray Optics and Microanalysis*. Stanford: Academic Press.

Philibert, J., Tixier, R. (1968), *Some Problems With Quantitative Electron Probe Microanalysis, Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Tech. Publ. 298:* Heinrich, K. F. J. (Ed.). Washington, DC: Nat. Bur. Standards, U.S. Dept. Commerce.

Pouchou, J., Pichoir, F. (1984), *J. de Physique 45*, G2-47.

Pouchou, J., Pichoir, F. (1991), *Electron Probe Quantitation:* Heinrich, K. F. J., Newbury, D. E. (Eds.). New York: Plenum Press.

Reed, S. J. B. (1965), *Brit. J. Appl. Phys. 16*, 913–926.

Romig, A. D., Humphreys, Jr., D. L., Goldstein, J. I., Notis, M. R. (1985), *Microbeam Analysis 1985*. San Francisco: San Francisco Press, pp. 361–380.

Schamber, F. H. (1978), in: *Proc. 13th Nat. Conf. Electron Probe Analysis, Ann Arbor, MI*, p. 241.
Shimizu, R., Murata, K. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 387.
Small, J. A., Heinrich, K. F. J., Fiori, C. E., Myklebust, R. L., Newbury, D. E., Dilmore, M. F. (1978), *SEM/1978, 1*, 445.
Springer, G. (1967), *The Correction for Continuous Fluorescence; Electron Probe Microanalysis*, in: *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen 106*, 241.
Statham, R. J., Pawley, J. B. (1978), *SEM/1978, 1*, 469.
Thomas, P. M. (1964), *U.K. At. Energy Auth. Rept. AERF-R 4593*.
Woldseth, R. (1973), *X-Ray Energy Spectrometry*. Foster City, CA: Kevex Corp.
Worthington, C. R., Tomlin, S. G. (1956), *Proc. Phys. Soc. (London) A69*, 401–412.
Yakowitz, H., Heinrich, K. F. J. (1968), *Microchimica Acta*, 182–200.
Ziebold, T. E. (1967), *Anal. Chem. 39*, 858.
Ziebold, T. O., Ogilvie, R. E. (1964), *Anal. Chem. 36*, 322–327.

一般阅读资料

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, Jr., A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. (1981), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.
Heinrich, K. F. J., Newbury, D. E. (1991), *Electron Probe Quantitation*. New York and London: Plenum Press.
Heinrich, K. F. J. (1981), *Electron Beam X-ray Micronalysis*. New York: Van Nostrand Reinhold Co.
Scott, V. D., Love, G. (1983), *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*: Morgan, C. G. (Ed.). University College of Swansea: Department of Physics.
Newbury, D. E., Joy, D. E., Echlin, P., Fiori, C. E., Goldstein, J. I. (1986), *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, London: Plenum Press.
Reed, S. J. B. (1975), *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge, London, New York, Melbourne: Cambridge University Press.

17 高能离子束分析技术

Wei-Kan Chu, Jiarui Liu, Zuhua Zhang and Ki Bui Ma
Texas Center for Superconductivity, University of Houston, Houston, TX, U. S. A.
(陈康 译)

目录

17.1 绪论 …… 371
17.2 卢瑟福背散射谱分析法(RBS) …… 373
17.2.1 引言 …… 373
17.2.2 实验装置 …… 373
17.2.3 基本概念 …… 374
17.2.3.1 运动学因子 K …… 374
17.2.3.2 散射截面 …… 374
17.2.3.3 轰击粒子的能量损失 …… 374
17.2.4 元素鉴别 …… 375
17.2.5 厚度测量 …… 376
17.2.6 成分测量 …… 377
17.2.7 重离子 RBS(HIRBS) …… 379
17.2.8 非卢瑟福背散射 …… 381
17.2.8.1 高能氦散射 …… 381
17.2.8.2 质子弹性散射 …… 382
17.3 核反应分析(NRA) …… 384
17.3.1 核反应分析概念 …… 384
17.3.2 带电粒子探测的核反应分析 …… 387
17.3.3 能谱分析元素的深度剖面分析 …… 390
17.3.4 共振核反应分析 …… 393
17.3.5 氢分析和深度剖面分析 …… 394
17.4 质子 X 射线荧光分析(PIXE) …… 396
17.4.1 PIXE 分析原理 …… 396
17.4.2 真空 PIXE 分析实验装置 …… 397
17.4.3 实验参数和灵敏度 …… 399
17.4.4 谱分析和校准 …… 400
17.4.4.1 绝对测量和校准 …… 401
17.4.4.2 外标的相对测量 …… 402
17.4.4.3 内标的相对测量 …… 402
17.4.4.4 背散射基准的相对测量 …… 402

17.4.5 样品制备 …… 403
17.4.6 应用举例 …… 405
17.4.6.1 PIXE 在生物学样品中应用 …… 405
17.4.6.2 大气中浮游尘分析 …… 405
17.4.6.3 外来束 PIXE …… 406
17.5 弹性反冲探测(ERD) …… 407
17.5.1 RBS 局限性 …… 407
17.5.2 ERD 原理 …… 407
17.5.3 实验装置和最优化 …… 409
17.5.4 粒子鉴别和背景分离 …… 410
17.5.5 应用举例 …… 410
17.5.5.1 30 MeV 氯离子的轻元素剖面分析 …… 410
17.5.5.2 MeV 多电荷离子小型加速器的氢剖面分析 …… 411
17.5.5.3 粒子能量色散 ERD …… 412
17.5.6 弹性反冲重合谱分析(ERCS) …… 413
17.6 离子沟道效应分析 …… 415
17.6.1 引言 …… 415
17.6.2 原理 …… 416
17.6.2.1 沟道粒子轨迹和通量峰 …… 416
17.6.2.2 沟道效应谱、表面峰、最小产额 χ_{min} 和临界角 $\psi_{1/2}$ …… 416
17.6.3 杂质点阵定位 …… 418
17.6.3.1 替代位置 …… 418
17.6.3.2 准替代位置 …… 420
17.6.3.3 间隙位置 …… 421
17.6.3.4 放射沟道效应技术 …… 422
17.6.4 点阵缺陷的沟道效应研究 …… 423
17.6.4.1 位移主原子分析 …… 423
17.6.4.2 位错分析 …… 424
17.6.4.3 外延再生长 …… 425
17.6.5 超点阵 …… 426
17.6.5.1 轴向沟道效应的应变分析 …… 426
17.6.5.2 沟道效应角扫描的应变分析 …… 427
17.6.5.3 平面沟道效应的应变分析 …… 427
17.6.6 表面结构研究 …… 428
17.6.6.1 阴影锥体 …… 428
17.6.6.2 表面弛豫 …… 429
17.6.6.3 表面吸附原子定位 …… 430
17.6.7 高 T_c 超导体中 $\psi_{1/2}$ 异常 …… 431
17.7 离子束分析的其它发展 …… 432
17.7.1 核微探针和扫描质子显微镜(SPM) …… 432
17.7.2 加速器质谱仪(AMS) …… 436

17.8 参考文献………………………………………………………………………… 439

符号与缩语表

a 反应同位素丰度

a 核反应中入射离子

a Thomas-Fermi 屏蔽半径

a_0 玻尔(Bohr)半径

A 质子质量数

A_0 薄膜信号计数总数

b 核反应中轻反应产物

B 库仑(Coulomb)势垒

B 核反应中重产物粒子

C 积分计数

d 氘核

d 点阵空间

Δd 表面原子弛豫

e 电子电荷

E 能量

$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_e$ 电子阻止本领

δE 能量分辨率

ΔE 能量损失

ΔE RBS 中薄膜能宽

E_0 轰击粒子的初始能量

E_1 轰击粒子背散射能量

E_1 RBS 中薄膜背面的散射粒子能量

δE_t 反冲粒子探测器的总能量分辨率

E_{th} 反应阈能

f 缺陷散射因子

$F(\xi)$ 与连续 Molière 势平方根成比例的函数

H 表面高度

I 平均激发势

K 运动学因子

l 投影位错线密度

L 距离间隔

L 投影位错线总长度

m 电子质量

M 离子质量

M_1 轰击粒子质量

M_2 靶质量

n 原子浓度

n_f 反应产物强度

n_i 入射离子束强度

N 靶原子密度

N 原子总数

N_{AB} AB 化合物密度

N_f 核反应的总产额率

N_i 靶核区域密度

N_x 深度 x 处核浓度

p 质子

$P(t,\theta)$ 退道几率

q 入射粒子总数

Q 撞击样品的轰击粒子总数

Q 核反应的反应能量

R 核相互作用半径

R 薄膜两面的阻止本领比率

R_c 阴影锥体半径

S_d 吸附体中有效反冲阻止截面

S_i,S_0 能量损失

t 薄膜物理厚度

t 时间间隔

t 深度

T_c 居里温度

v 离子速度

x RBS 中背散射信号源深度

δx 深度分辨率

$Y(E_f)$ 反冲产额

Z 原子数

α α 粒子

α Lindhard 临界角公式中的常数

γ γ 辐射

ε 阻止截面

θ 轰击粒子背散射角

θ RBS 角

$\Delta\theta$ 表面阻止坑(dip)相对子块体的角位移

θ,ψ 极性角,方位角

Λ ERD 运动学因子

λ　位错退道直径

ξ　RBS 谱中单沟道能宽

ρ　二维热振动振幅

σ　散射截面

σ　反应截面

σ_R　卢瑟福散射截面

$\Delta\varphi$　层间倾斜角

$\varphi_{1/2}$　临界角

φ_i　入射离子总数

χ_{min}　沟道效应最小产额

χ_R　退道效应分数

ω　荧光产额

Ω　探测器对应的立体角

AAS　原子吸收光谱学

AMS　加速器质谱仪

BGO　锗酸铋

CCM　沟道效应相衬显微镜

CSTIM　沟道效应扫描透射离子显微镜

ERCS　弹性反冲重合谱分析

ERD　弹性反冲探测法

FWHM　半高宽

HIRBS　重离子卢瑟福背散射谱分析法

KAP　磷酸铵钾

LEED　低能电子衍射

ME　Mössbauer 效应测量

NAA　中子活化分析

NRA　核反应分析

PAC　干扰角关联作用

PIXE　质子 X 射线荧光分析法

RBS　卢瑟福背散射谱分析法

SIMS　二次离子质谱法

SPM　扫描质子显微术

TOF　飞行时间

YBCO　钇钡铜氧超导($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$)

• p. 428 •

17.1 绪　论

本章着重于在 MeV 能量范围内使用离子束的一组分析技术。这些离子束分析技术的共同优点是:高的元素或同位素灵敏度、非破坏性、高的深度分辨率和与材料的化学或物理状态无关的定量分析。这些技术包括卢瑟福背散射谱分析法(RBS)、核反应分析法(NRA)、质子 X 射线荧光分析法(PIXE)、弹性反冲探测法(ERD)和与上述提到的分析方法相结合的离子沟道效应法。本章也对核微探针和加速器质谱仪(AMS)作了简要描述。大多数低能离子束分析技术,如二次离子质谱法(SIMS),对化学或固体状态的环境都是敏感的,这就使得作定量分析很困难,许多情况下只能得到半定量分析结果。MeV 离子束分析获得元素或同位素的信息且与化学状态无关。通常情况下,相关物理过程的特性决定了离子束分析是一种绝对的、定量分析技术。为了获得精确的定量分析,有些技术(如 PIXE)需要与广泛应用的参考标准样品进行比较。虽然大多数离子束技术要求样品在真空条件下分析,但是使用 PIXE 方法就可能在真空之外的实验室环境中分析一些特殊的样品。

如图 17-1 所示,当带有能量的离子撞击固体靶表面时,不同的作用和过程就发生了。入射离子与价电子或内壳层电子相互作用,并且能激发原子或使原子离子化。当入射离子非常接近靶核时,在入射离子和靶核之间就会发生库仑相互作用或核相互作用。用这些作用的各种结果可以得到关于靶成分、结构和作用过程的一些信息。表 17-1 中列出了这些作用的可能性应用。

• p. 429 •

表 17-1　离子与固体的相互作用

采用	过程	结果		应用
		离子	靶子	
电子	弹性	E 损失		
	非弹性	E 损失	激发	
			离化	
			光发射	光谱分析
			X 射线发射	PIXE
			二次电子	俄歇分析
原子核	库仑弹性	散射	反冲	RBS
		E 损失		ERD
原子核	库仑非弹性	E 损失	库仑激发	
原子核	核弹性	散射	反冲	RBS
		E 损失		
原子核	核非弹性	散射	激发 γ 射线	共振 NRA
原子核	反应	吸收	嬗变	NRA

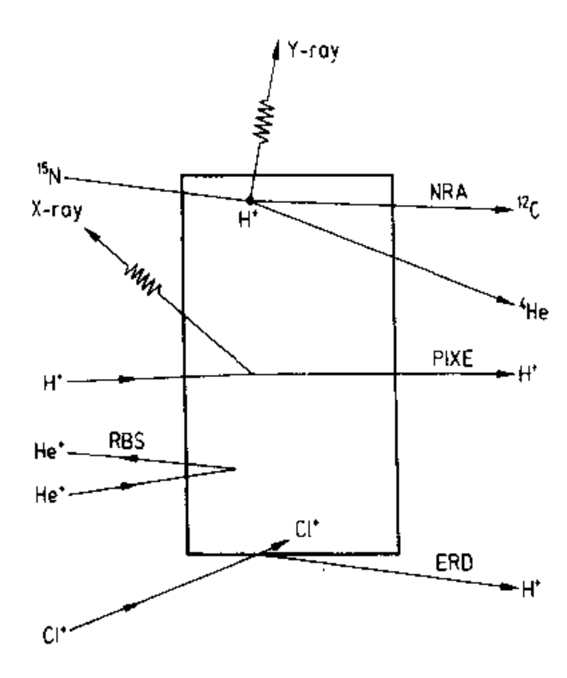


图 17-1　离子与固体相互作用及其结果和应用的示意图

离子束分析是 20 世纪 50 年代和 60 年代核物理鼎盛发展时的必然结果。核物理为它后来的应用积累了大量的知识和数据，并为非原子核的使用留下了许多低能离子加速器。新型半导体探测器是带电粒子谱分析学中一个革命性的阶段，它具有足够的能量分辨率、低价格、少维修、小尺寸和大的可进入的立体角等特征。总之，低噪声、快速的电子设备和计算机化的多沟道分析方法相结合，使离子束分析为大量样品进行日常分析成为可能。在有些实验室中，每年要分析上万件样品。

在离子束分析中，离子能量范围是从几个 keV 到几个 MeV。从如 RBS，PIXE，NRA 和沟道效应法等多数日常分析中得知，能量上限约为 3MeV。能量在 10MeV 以上的离子束很少使用：因为伴有低能离子束的物理过程是较简单的并可预测的，而且由于小型加速器更易接受、更易维修和价格低廉，它比大型加速器的应用更受到欢迎。对核物理范围之外的小型 MV 加速器中离子束的需要，导致出现了生产 1－3MV 串联式加速器或小型加速器的新型产业。现在，从分析观点来看，离子束不仅可以在许多旧式低能核物理实验室中得到，而且可以在多数致力于离子束应用的新型离子束实验室中获得。

这些分析技术涉及到 α，p，d，γ 和 X 射线的探测。利用各种探测器的日臻完善的技术可以对它们进行探测；这些探测器包括有硅障碍探测器，Si(Li)，Ge 探测器、NaI(Tl)或者锗酸铋(GBO)γ 探测器。它们已成为离子束分析技术应用中建立的日常标准探测器。

现在，离子束分析的发展开始了它的第 3 个 10 年。有些离子束分析技术，如 RBS、沟道效应法、PIXE 和 NRA 等，已达到了相当完美的程度，并且已应用在常规分析中，其它分析技术(如核微探针和加速器质谱仪)已日趋成熟，并且在有些研究实验室中用于专项目的的研究。近几年来，不同离子束分析技术的组合(如 RBS-沟道效应法和 PIXE-微探针)已经明显增加。在一个离子束实验室使用多种分析技术以及一些研究课题采用不同的离子束分析技术的组合，更是司空见惯。

· p. 430 ·

离子束分析的广泛应用证实了它为内在严紧的科学作出的独特贡献。离子束分析技术对用于常规分析和研究都已相当成熟。本章关于材料离子束特性的内容包括离子束不同的分析技术和它们的不同组合。

对离子束分析应用感兴趣但缺乏核物理常识的读者们，应该学习掌握一些用于离子束应用的核物理和原子物理的基础知识。本章将提出离子束分析的基本原理和方法，并且用一些例子阐明它的应用，重点强调在材料研究方面的应用。

17.2 卢瑟福背散射谱分析法(RBS)

17.2.1 引言

卢瑟福背散射谱分析法,通常简写为 RBS,它是表面分析中最常使用的离子束分析技术。第一个散射实验是由卢瑟福(1911)和他的研究生 Geiger(1913)和 Marsden(1913)为证实原子模型而进行的。用一个 α 放射源提供有能源的探针离子,通过硫化锌屏观察由 Au 薄层散射的 α 粒子。从那时起,卢瑟福散射实验就逐渐发展成复杂的、强大的现代表面分析技术。本节将讨论该技术的基本知识和它的最新发展(Chu 等,1978;Finstad 和 Chu,1988;Chu 等,1973)。

17.2.2 实验装置

为了进行卢瑟福背散射分析,要安排一束精确校准的单一能量轻离子(最常用是氦离子)轰击样品。用探测器记录背散射粒子;从背散射离子的能量中可以获取各种信息,如表面杂质情况、薄层的厚度和成分、杂质的深度剖析。

所需的基本设备(图 17-2)包括:(1) 离子源,用于产生分析离子;(2) 加速器,用于加速离子达到所需要的速度;(3) 离子束处理系统,主要由聚焦设备组成,用于将离子聚焦成约 $1mm^2$ 的束点;(4) 分析磁体,用于选择期望的离子种类和确定离子束的动量;(5) 靶室,用于安装样品和探测器;(6) 硅探测器,用子记录背散射离子;(7) 电子设备,包括预先放大器、主放大器和多沟道分析器。在探测器中,由背散射离子产生的脉冲是与这些离子的能量成比例的。电子设备对它们进行分析并用能谱显示出来。

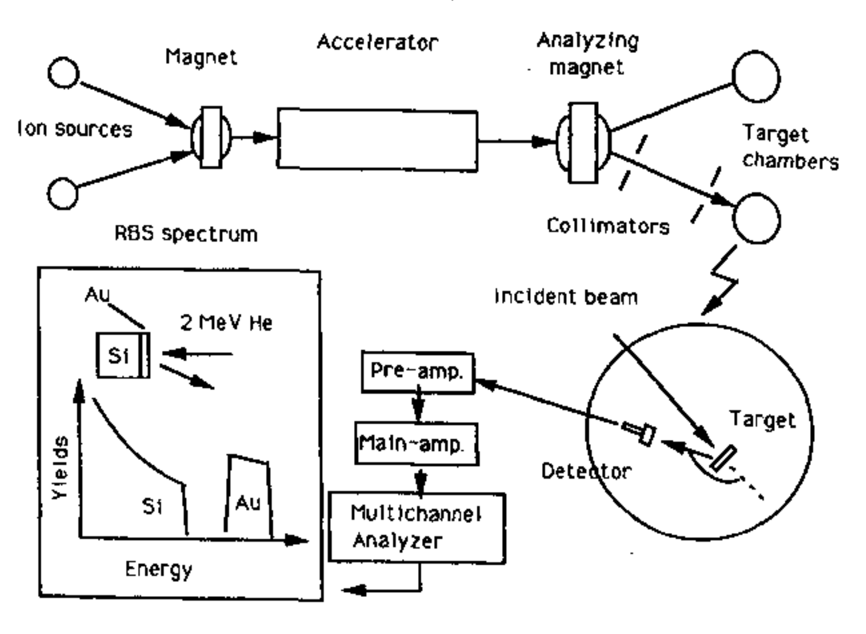


图 17-2 卢瑟福背散射谱分析法的实验装置示意图。图中包括加速器设施、粒子探测的电子设备和 RBS 谱实例

17.2.3 基本概念

RBS 中三个基本概念是：(1)碰撞运动学因子 K，(2) 散射截面 σ 和(3)阻止截面 ϵ。

17.2.3.1 运动学因子 K

考虑质量 M_1、能量 E_0 的轰击粒子和质量 $M_2(M_1<M_2)$、静止的靶原子之间的碰撞(图 17-3)。

· p. 431 ·

碰撞后，轰击粒子以低能 $E_1(E_1<E_0)$、角度为 θ 的方向散射。E_1 与 E_0 之比定义为运动学因子 K。根据能量守恒和动量守恒，K 可以表达为

$$K = E_1/E_0 = \{[(M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta)^{1/2} + M_1\cos\theta]/(M_1 + M_2)\}^2 \tag{17-1}$$

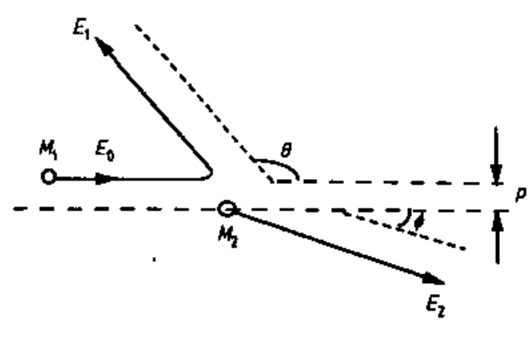


图 17-3 弹性碰撞示意图。质量 M_1、能量 E_0 的入射轰击粒子与质量 M_2、静止的靶原子碰撞。碰撞后，轰击粒子以能量 E_1、角度 θ 的方向散射，靶原子以能量 E_2、角度 ϕ 方向反冲

当 M_1 和 θ 固定，通过测量背散射轰击粒子能量 E_1，从方程(17-1)中确定靶质量 M_2。这个特性使得 RBS 法能在质量分辨率极限内鉴别样品中的元素。

对于不同的 M_2 和 θ 的氦离子和氦质子的 K 值，可以从方程(17-1)中计算得到或者在有关参考文献中查找到(Chu 等，1978；Mayer 和 Rimini，1977)。

17.2.3.2 散射截面

对于纯库仑相互作用，弹性碰撞的散射截面 σ_R(常称为卢瑟福散射截面)表示为

$$\sigma_R = 4(Z_1Z_2e^2/4E_0)^2\sin^{-4}(\theta) \cdot \{[1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2]^{1/2} + \cos\theta\}^2/\{1 - [(M_1/M_2)\sin\theta]^2\}^{1/2} \tag{17-2}$$

式中 Z_1 和 Z_2 分别代表轰击粒子和靶原子的原子数。E_0 是轰击粒子的初始能量，e 是电子电荷。

· p. 432 ·

σ_R 与 Z_1^2 和 Z_2^2 成比例。因此，RBS 法在重元素中的探测要比在轻元素中更敏感。在标准的 RBS 中，用氦离子作为轰击粒子。如果采用适当的测量方法，使用较重的轰击粒子能够增加探测的灵敏度。若质量分辨率不是主要关切的因素，用较低的初始能量 E_0 将会得到较高的灵敏度，这是由于 σ_R 与离子能量成反比的缘故。

17.2.3.3 轰击粒子的能量损失

RBS 分析的深度探测来自于轰击粒子的能量损失。

一定能量的带电粒子穿过物质时有两种途径的能量损失：(1)与作为整体的靶原子碰撞(相关的能量损失称为核能量损失)；或者(2)电子的离子化和激发(相关的能量损失称为电子能量损失)。对于几百 keV 至几个 MeV 的轻离子，占据绝对主导地位的是电子能

量损失过程。对于这样的离子，阻止本领（每单位路径长的能量损失）可以用 Bethe-Bloch 公式（Bethe，1930；Bloch，1933）来表示：

$$(-\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_e = (4\pi Z_1^2 e^4/mv^2 NZ_2 \ln(2mv^2/I) \quad (17\text{-}3)$$

式中，m 是电子质量，v 是离子速度，N 是靶原子密度。Bloch 指出平均激发势 I 是与 Z_2 成比例的，$I=kZ_2$，式中 $k\sim10\text{eV}$。更方便的单元就是阻止截面 ε，定义为

$$\varepsilon = (-\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)/N \quad (17\text{-}4)$$

对含多种元素的化合物，阻止截面可以通过所谓的布拉格规则获取。例如：含有元素 A 和 B、原子比例各为 m 和 n 的 A_mB_n 化合物，ε 可表示为

$$\varepsilon(A_mB_n) = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (17\text{-}5)$$

式中，ε^A 和 ε^B 分别为元素 A 和 B 的阻止截面。

采用氦离子 RBS 分析的 ε 值，可以在许多文献中查找到（Ziegler 和 Chu，1974；Chu 等，1978；Ziegler，1978；Ziegler 等，1985）。化合物的 ε 值也可以用计算机法则计算得到：物质中的离子迁移（TRIM）（Ziegler 等，1985；Biersack 和 Haggmark，1980）。

穿贯物质时，一定能量的粒子能量损失是一个统计过程。入射粒子初始都有同样的能量；而在穿过一个深度 δx 后，能量就不完全相同了。每个粒子的能量损失在由方程（17-3）和（17-4）给定的平均值左右波动。在（穿过）深度 δx 之后，入射粒子的能量分散（称为能量歧离），它是限制卢瑟福背散射技术深度分辨率的主要因素。因此，知道能量歧离的量是很重要的。

与能量损失量相比较，能量歧离的实验数据量是非常有限的。目前已有许多理论来估算能量歧离。对于快速轻离子（在 MeV 能量范围的 He 离子和质子），玻尔理论（Bohr，1915）给出的能量歧离表达式为

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1e^2)^2NZ_2x \quad (17\text{-}6)$$

• p. 433 •

式中，N 是靶材料密度，x 为深度，Z_1，Z_2 和 e 的含义同上。对于 Al、Ni、Pt 和 Au 中的 He 离子（Harris 和 Nicolet，1975），玻尔值 Ω_B 在 40%以内与实验值相符合（Chu 等，1975）。Lindhard 和 Scharff 把玻尔理论扩展到中、低能量范围（Lindhard 和 Scharff，1953），并且 Bonderup 和 Hvelplund 作了进一步的修正（Bonderup 和 Hvelplund，1971）。测量表明，能量损失 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ 和能量歧离 Ω 都展示了 Z_2 的摆动。在计算能量损失和能量歧离时，采用 Hartree-Fork-Slater 原子模型可以解释这些摆动现象（Chu 和 Powers，1972；Chu，1970）。

17.2.4 元素鉴别

运动学因子 K 和靶质量 M_2 之间的独特关系提供了 RBS 鉴别元素的能力。研究中通过测量从表面元素的原子背散射来的轰击粒子能量，可以确定实验运动学因子 K_{exp}。把 K_{exp} 与方程（17-1）的计算结果相比较，就可以鉴别靶原子。

然而，RBS 鉴别元素的能力是有限的。对于重元素，它们的 K 值彼此之间是很接近的，所以 RBS 不能鉴别原子质量接近的元素。为了鉴别某种元素，两种不同元素信号的能量差，$\Delta E_1=\Delta KE_0$，一定要大于 RBS 系统能量分辨率。考虑重元素 Au 和 W，在通常 RBS 实验条件下（2MeV He 离子，正常入射，散射角 170°，能量分辨率 δE 为 16－18keV），Au 和 W 的 ΔK 是 $K_{Au}-K_W=0.0058$。这里给出的能量差 $\Delta E_1=11.6\text{keV}$，小于系统能量分辨

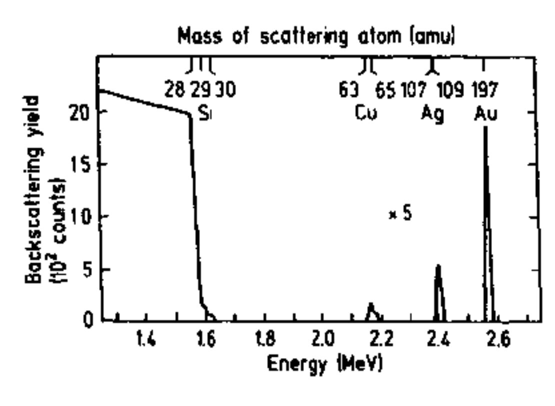


图 17-4 Si 衬底上 Cu，Ag 和 Au 各为 10^{15} 个原子/cm^2(相当于覆盖单层)的背散射 ^4He 能谱。图中轰击粒子 $^4He^+$ 的入射能量为 2.8MeV，探测粒子散射角为 170°，探测立体角为 4msr，总剂量(包括入射束流)为 10μC，每个沟道的能量为 5keV，能量分辨率为 12.5keV(FWHM)。Cu，Ag 和 Au 信号的纵坐标放大了 5 倍(Chu 等，1978)

率，因此该系统不能鉴别 Au 和 W。另外，对于轻元素，质量分辨率就要好。对于 Si 元素，同位素 ^{28}Si 和 ^{29}Si 的 ΔK 是 0.0114；那么，就有大能量差 ΔE_1 为 22.8keV。因此，该系统能够鉴别 Si 同位素。该特性在图 17-4 得到显示，这是一个从硅样品采到的 2.8MeV 氦离子 RBS 谱：在硅样品上覆盖有约一个单层的 Au、Ag 和 Cu 杂质(Chu 等，1978)。图中上部的横坐标给出了与三种杂质和衬底 Si 的位置 $K_M E_0$ 有关的质量 M。Ag 的同位素信号彼此之间是完全重叠的。两种 Cu 同位素信号是刚刚表现出分离。只有 Si 同位素的分离信号最好。

• p. 434 •

适当选择某些参数，可以改善系统质量分辨率。因为 dK/dM_2 较大，就要有较大的散射角度 θ。

在低散射截面下，较高的初始能量 E_0 会产生较大的能量差 ΔE_1。E_0 太高会导致非卢瑟福散射过程，使分析复杂化。通过冷却硅探测器和它的预放大器，能使 δE 降低至 10keV 左右；或者用磁谱仪、电静分析器代替硅探测器，能使 δE 降低至 1－2keV；这样就改善了系统能量分辨率 δE(Wijngaarden 等，1971)。如果采用适当的探测技术，用 Li，C，O 或 Cl 等重离子作为轰击粒子就可以明显改善质量分辨率。这将在 17.2.7 节中讨论。

上述方法仅适用居住在表面上的杂质。对位于表层中的杂质，元素鉴别是不会这么直接简单的。为解决这种问题必须进行计算机模拟。

17.2.5 厚度测量

RBS 测量单层厚度的能力来源于轰击粒子的能量损失。例如，考虑重元素 A 覆盖在轻元素 B 衬底上的厚层。图 17-5 简要表明了它的 RBS 谱。厚层 A 的信号同衬底 B 的信号分开了。厚层谱的高能边是 $E_1 = K_A E_0$，它与表面的背散射有关。厚层谱的低能边与该层的底边的散射有关，它有能量 E_1'

$$E_1' = K_A(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out} \tag{17-7}$$

式中，ΔE_{in} 和 ΔE_{out} 分别为沿入射和反射路径的能量损失。因为阻止截面 ε 是能量函数，所以 ΔE_{in} 或 ΔE_{out} 应该是沿路径的 ε 积分值。一般来讲，对几千埃厚度的 ε 可以大至表示为一个平均值，该值是由入射路径 E_0 和反射路径 $K_A E_0$ 估算而来。因此该层能宽 ΔE 为

$$\Delta E = K_A E_0 - E_1' = [\varepsilon] Nt \tag{17-8}$$

$$[\varepsilon] = (K_A/\cos\theta_1)\varepsilon_{in}(E_0) + (1/\cos\theta_2)\varepsilon_{out}(K_A E_0) \tag{17-9}$$

测量能宽 ΔE，就可以从方程(17-8)和(17-9)计算得到该层的厚度(Nt)。

• p. 435 •

通过估算 $\varepsilon_{in}(E_0 - \Delta E_{in}/2)$ 和 $\varepsilon_{out}(K_A E_0 - \Delta E_{out}/2)$ 可得到更加精确的数值。从 RBS 谱

获得厚度的另一种方法是使用厚层信号的计数总数 A_0[图 17-5(b)中的阴影部分]。

当薄膜很薄时，在 RBS 谱中的信号仅以狭峰出现，这样表面和底边的确切位置是很难确定的，那么能宽 ΔE 也同样难以确定。在这种情况下，通过测量信号峰总计数 A_0，便可以得到薄膜的厚度[图 17-5(b)]：

$$Nt = \{A_0/[\sigma_R(E_0)\Omega Q]\}\cos\theta_1 \tag{17-10}$$

式中 σ_R 是卢瑟福散射截面，Ω 是探测器所张的立体角，Q 是撞击样品的轰击粒子总数，θ_1 是相对样品表面法线的入射角。

当薄膜信号出现狭峰时，它表明薄膜厚度是等于或小于 RBS 系统的深度分辨率。改善深度分辨率的方法是，或者选择轰击粒子的种类、能量和几何以增加薄膜中的能量损失，或是改进探测器系统的能量分辨率。关于选择几何以增加能量损失，最好是把法线入射几何改变成掠入射，或者把探测器设置在相对靶表面的掠入角位置。那么，薄膜中轰击粒子或背散射粒子的有效路径长度将比实际厚度长，从而导致层中能量损失增加。在适当的环境条件下，采用较低的入射能量也会改善深度分辨率，但会导致质量分辨率的损失。

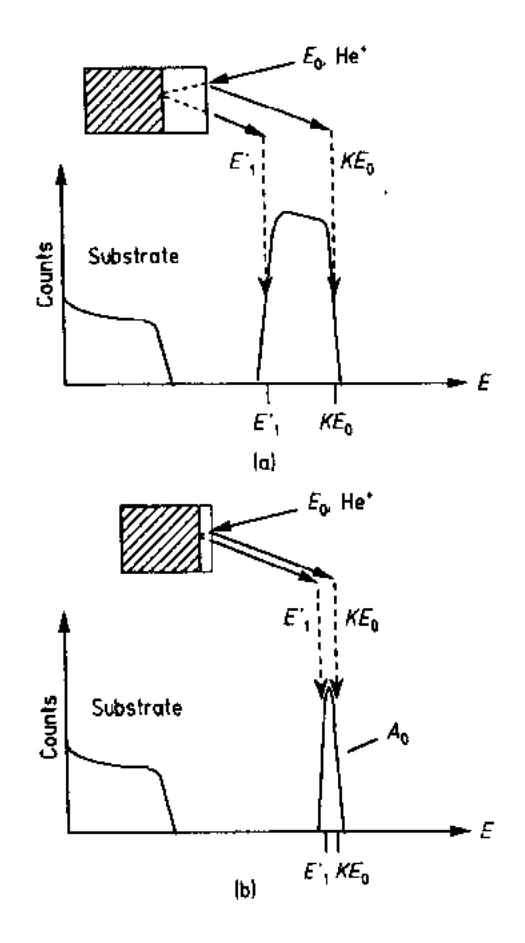


图 17-5 (a)厚膜和(b)薄膜的 RBS 谱示意图。带有箭头的虚线分别为正面和背面的位置。KE_0 和 E_1 之间的差值与薄膜的厚度成正比

通常 RBS[2MeV 氦离子，法向入射，散射角 $\theta_2 = 170°$，拥有能量分辨率在 15－18keV (FWHM)的硅表面探测器]有 200－300Å 的深度分辨率。对于掠入射几何，深度分辨率已达 25Å (Williams，1975)。

17.2.6 成分测量

从背散射信号的表面高度，能够确定均匀化合物或混合物的成分。图 17-6 表明取自高温超导体 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$(常缩写为 YBCO)熔体组织块状样品的 2MeV 氦离子 RBS 谱。元素 Ba、Y 和 Cu 信号的表面高度已在谱上用线表示出来。

· p. 436 ·

采用法向入射束，对于 AB 化合物中给定的 A 元素背散射信号的表面高度是

$$H_A = \sigma_A(E_0)\Omega Q(N_A/N_{AB})(\xi/[\varepsilon_0]_A^{AB}) \tag{17-11}$$

式中，N_A 是 A 元素的原子密度。N_{AB}与阻止截面 ε^{AB}的估算值有关。在 ε^{AB}计算中，N_{AB}是单位靶密度(Chu 等，1978)。ξ 是与谱沟道有关的能宽，它可以由校准探测系统确定。参数 σ、Ω 和 Q 的含义不变。于是，元素 A 和元素 B 的成分比(N_A/N_B)可以由它们的表面高度比确定：

$$(H_A/H_B) = [\sigma_A(E_0)/\sigma_B(E_0)(N_A/N_B)([\varepsilon_0]_B^{AB}/[\varepsilon_0]_A^{AB})] \quad (17\text{-}12)$$

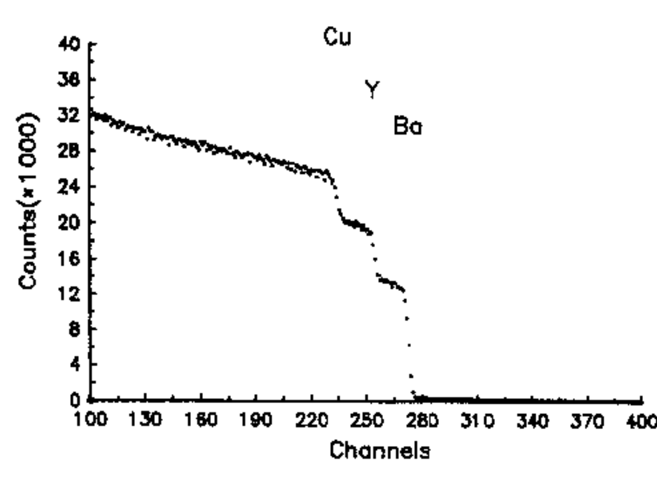


图 17-6 高 T_C 超导体 YBCO 熔体组织块状样品的 2MeV 氦 RBS 谱。每个元素阶梯高度与原子浓度密切相关

阻止截面因子$[\sigma_0]$的估算涉及到原子成分比，N_A/N_B，现在仍是个未知数。然而，阻止截面因子之比，$[\varepsilon_0]_B^{AB}/[\varepsilon_0]_A^{AB}$，通常在整体的 10%之内(Chu 等，1978)。对于零级近似，建立阻止截面因子与整体之比，于是成分比，N_A/N_B，可以从方程(17-12)中确定。从这个比值中，可以算出阻止截面因子[方程(17-5)和(17-9)]，因此，用$[\varepsilon_0]$值能够确定 N_A/N_B 的一级近似值。通常零级和一级近似值之差仅为百分之几。

在 YBCO 情况下，Ba、Y 和 Cu 之间的表面高度测量比分别是 $H_{Ba}/H_Y=3.84$ 和 $H_{Cu}/H_Y=1.74$。这里给出成分比的零级近似值为 $N_{Ba}/N_Y=3.18$ 和 $N_{Cu}/N_Y=1.86$。为得到一级近似值，必须计算阻止截面因子$[\varepsilon_0]$，所以就必须测定氧含量。由于 RBS 技术对轻元素不灵敏，氧含量不能从 2MeV 氦 RBS 谱中精确地测定。这就必须进行氦离子共振散射(氧在 3.05MeV 时)、质子非卢瑟福弹性散射测量或者是在相对较高的能量时(氧接近 8MeV 时)的氦离子散射。这些技术将在下面几节中讨论。根据质子散射测量(见17.2.8.2节)，比值 N_0/N_Y 的零级近似值为 8.35。现在，$[\varepsilon_0]$值就可以计算了，用方程(17-12)可以得到成分的一级近似值，即 $N_{Ba}/N_Y=1.86$，$N_{Cu}/N_Y=3.12$ 和 $N_O/N_Y=6.93$。

· p. 437 ·

通常情况下，分析样品深度中的成分不是单一的。例如，在离子注入的样品中，外来的各种原子分布在低于表面的某个区域内。RBS 已广泛应用于分析这种样品的特征。为解释深度剖面分析，考虑砷注入硅这种情况(Chu 等，1978)。用能量 250keV、剂量 3.4×10^{10} As/cm^2 的砷注入硅中，之后采用热处理驱动砷深入硅中，图 17-7 是总剂量为 20μC 样品的 2.4MeV 氦离子 RBS 谱。样品位置探测器所张立体角为 4.11msr，它与氦束成 170°，使氦束沿法线方向撞击样品。当探测能量为 E_1 时，砷信号谱高度 $H_{As}(E_1)$与深度 x 处砷浓度 $N_{As}(x)$相关；可用下列方程表示：

$$H_{As}(E_1) = \sigma_{As}(E)\Omega Q[N_{As}(x/N_{Si}) \cdot \{\xi/[\varepsilon(E)]_{As}^{Si}\}\varepsilon(K_{As}E)/\varepsilon(E_1) \quad (17\text{-}13)$$

$$[\varepsilon(E)]_{As}^{Si} = (K_{As}/\cos\theta_1)\varepsilon_{in}^{Si}(E) + (1/\cos\theta_2)\varepsilon_{out}^{Si}(K_{As}E) \quad (17\text{-}14)$$

式中，E 是散射前氦离子能量。E 可以用表而能量 E_0 或者平均能量来近似表示(Chu 等，1978)。多数情况下，对于几千埃的深度，采用表面能量接近 E 可以得出与采用平均能量相比较的结果。由于单沟道薄膜厚度的变化，方程(17-13)与方程(17-12)相比，多一项 $\varepsilon(K_{As}E)/\varepsilon(E_1)$。对于表面沟道，此条件成整体，方程(17-13)简化为方程(17-12)。利用方程(17-13)通过图 17-7 中的数据可以计算得到深度 x 处砷浓度 $N_{As}(x)$，如图 17-8(Chu 等，1978)。实际上，衬度(如 Si)谱高度常作为与掺杂剂(如 As)谱高度相比较的基准。省略立

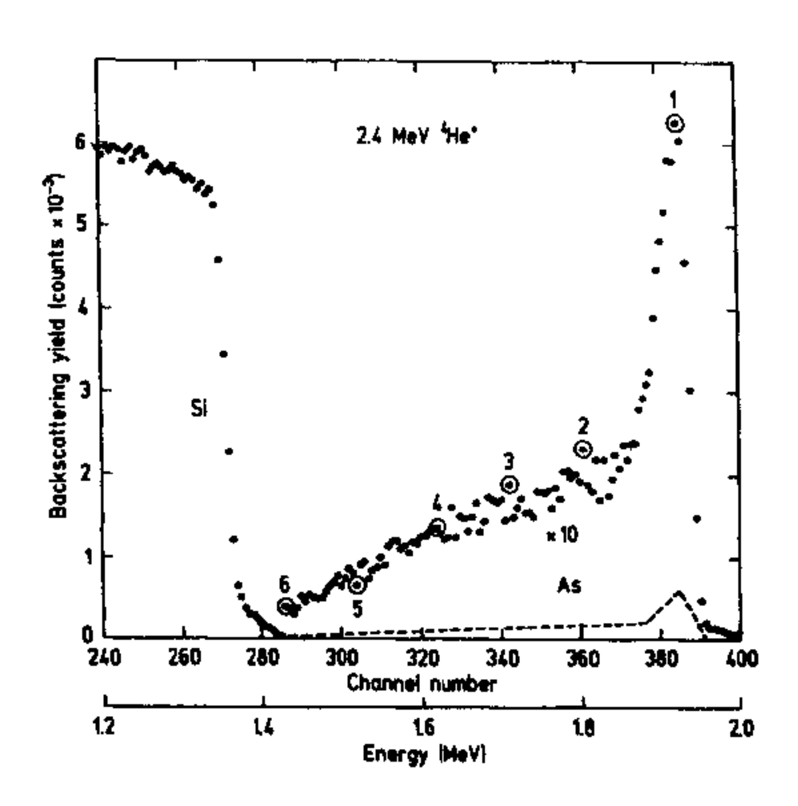


图 17-7 注入额定剂量 3.4×10^{16}砷/cm^2、然后经热处理产生砷深度扩散剖面的 2.4MeV^{4}He 离子入射的硅样品背散射谱。对于法向入射，散射几何是：$\theta=170°$，$\Omega=4.11$msr 和 $Q=20\mu C=1.25\times10^{14}$个离子。用原信号高度的十倍绘制砷信号数据点(虚线)(Chu 等,1978)

体角 Ω 和总剂量 Q 两个因素。多数情况下，正如上面所举例子一样，外来原子比衬底中的原子重。然而，如果大剂量注入轻元素，测量重元素衬底中的轻元素深度剖面分布也是可能的(Jensen 和 Farlow,1991)。采用计算机模拟程序可以加速更复杂的深度剖面分析，如 RUMP(Doolittle,1986)。

• p. 438 •

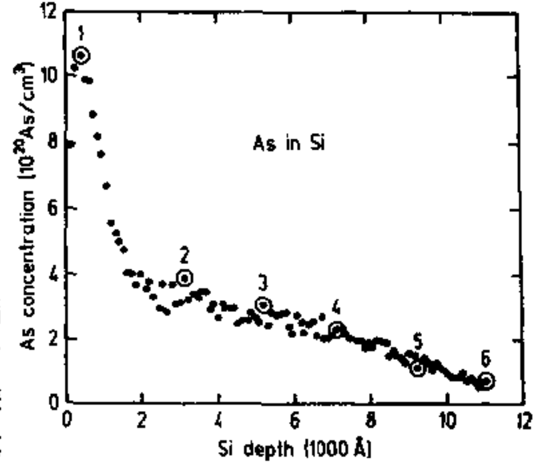


图 17-8 Si 中 As 浓度和深度的关系图。它是用方程(17-13)和(17-14)确定 N_{As}的图 17-7 中数据得到的。圆圈点与图 17-7 中数据点相符合(Chu 等,1978)

17.2.7 重离子 RBS(HIRBS)

标准 RBS(2MeV 氦离子和硅表面探测器)有两个主要缺点：(1)轻元素不灵敏，特别是当轻元素嵌入重元素衬底时。(2)重元素有较差的质量分辨率。用质子和氦离子非卢瑟福散射、或用核反应分析可以部分地克服第一个缺点。有时，用重离子，如 Li,C,O 和 Cl 作为探针离子可以部分地克服第二个缺点。

对于含有小质量差 ΔM_2 的两元素样品，两元素背散射轰击粒子间的表面能量差 ΔE 可用下式得到：

$$\Delta E = E_0 \Delta K = E_0 \Delta M_2 (\mathrm{d}K/\mathrm{d}M_2) \tag{17-15}$$

图 17-9 比较了对 5MeV 氦离子、重离子、O 和 Cl 离子计算得的能量差 ΔE。尽管轻元素质量分辨率要比氦离子的质量分辨率更差，但是通过使用氧和氯离子重元素质量分辨率的改善是很显著的。通常在 HIRBS 中，要使用比标准 RBS 更高的初始能量 E_0，以便质量分辨率得到进一步改善。

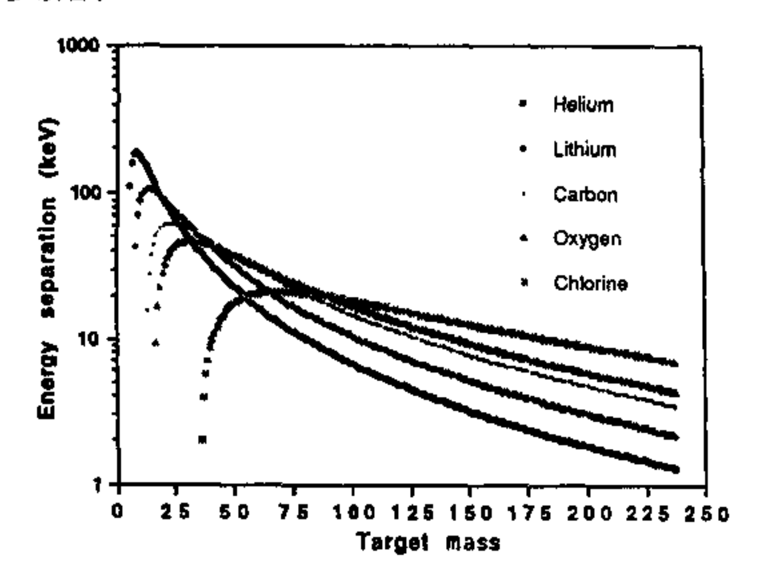


图 17-9 靶原子背散射的 5MeV He,Li,C,O 和 Cl 离子的计算表面能量(KE_0)间隙与单位质量差(1amu)的关系图

许多课题组(Weller 等，1989；Leavitt 等，1988；Mendenhall，1985；Yu 等，1988；Östling 和 Petersson，1984；等等)已经使用硅探测器进行了 HIRBS 工作。一般地，虽然探测灵敏度以及质量分辨率要好于标准氦 RBS 的状况，但是仍然存在一些问题。重离子会导致硅探测器严重损伤，从而缩短它的使用寿命。

• p. 439 •

用其它探测技术代替硅表面探测器，会进一步增加 HIRBS 的优点。对辐射损伤不敏感的环形气体探测器已经开始使用(Mendenhall，1985)。然而，采用飞行时间技术(TOF)可以得到更好的结果。在 TOF 中，背散射的轰击粒子穿过两个很薄的膜，两个二次电子探测器记录轰击粒子产生的薄膜中的二次电子脉冲。从两个薄膜之间的距离和两个相关二次电子脉冲的时间间隔，可以确定背散射轰击粒子的速度。当与硅表面探测器一起使用时，HIRBS 的主要问题是与重离子有关的高的核阻止本领。而采用 TOF 技术这种问题就不会发生。很多课题组(Chevarier 等，1981，1983，1986；Weller 等，1989；Döbeli 等，1990)已经在 HIRBS 中采用了 TOF 技

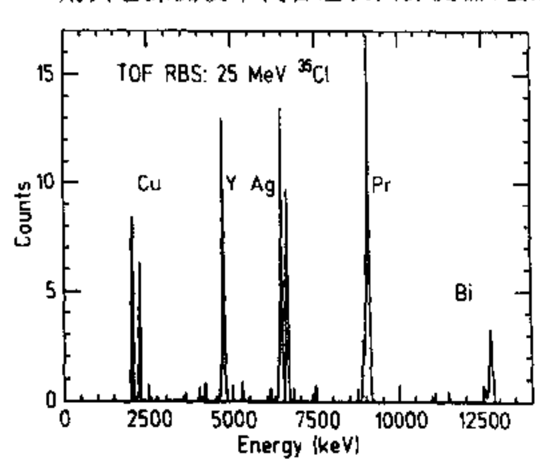


图 17-10 用 25MeV^{35}Cl 束、飞行时间技术得到的靶 HIRBS 谱(Weller 等，1989)

术。图 17-10 是采用 25MeV Cl 离子和 TOF 技术(Weller 等,1989)的 HIRBS 谱。图中表明,HIRBS 能够鉴别 Ag 同位素,而用标准氦离子 RBS 却不能鉴别。

17.2.8 非卢瑟福背散射

17.2.8.1 高能氦散射

传统的 RBS 优点之一,就是采用 1—3MeV 氦离子,可以预知用于定量分析的散射截面。另一方面,它还有各种各样的缺点,其中之一就是对轻元素(如氧、碳、氮)较低的探测灵敏度。然而,轻元素探测的需求日益增加,特别是新型高 T_C 超导体发现(Bednorz 和 Müller,1986;Chu 等,1987),超导体中氧的成分起着很重要的作用。新的挑战引起了离子束研究领域对高能($E>3$MeV)氦离子背散射的注视(Leavitt 等,1988,1991;Martin 等,1988;Barbour 等,1988;Cheng 等,1991;Bozoian 等,1990;Patnaik 等,1988)。在较高能量处($E_0>3$MeV),由于核效应,轻元素的氦离子背散射截面要远远大于卢瑟福截面,特别在共振处(但是,在较低的截面处会有偶然坑)。另一方面,如果氦离子能量低于临界值,重元素散射截面常常连续跟随卢瑟福截面(Bozoian,1991;Hubbard 等,1990)。这就提供了双倍的好处。重元素在高能量处的低卢瑟福截面意味着相对重元素而言,增加了轻元素的散射产额,并且因为重元素散射仍然跟随卢瑟福截面,所以保留了简单化的特性。

• p. 440 •

最近研究,多数集中在复杂氧化物中氧浓度的测量。只有少数集中在氮和碳的含量测量上(Leavitt 等,1989;Östling 和 Petersson,1984)。图 17-11 中表示了由 Lauritsen 和 Ajzenbergselove(1962)给出的高于 9MeV 的能量范围内氧中氦离子的背散射截面。从分析观点出发,围绕 8MeV 的平坦区和 3.05MeV 处的狭窄共振是相当重要的。因为半宽只有 10 KeV,所以在 3.05MeV 处的狭窄共振是适合氧深度剖面分析的(Cameron,1953;Skeldon 等,1983)。用这种共振,许多课题组都实现了氧的深度剖面分析(Blanpain 等,1988;Patnaik 等,1988;Mezey 等,1976)。图 17-12 中表示了 3.09MeV 氦离子的氧信号峰(Blanpain 等,1988)。非常显著的狭窄氧峰叠加在相当低的硅谱上,指出了潜在的改善灵敏度方法。在修正的 RUMP 规则的帮助下(该规则能够处理共振情况),可以进行深度剖面分析,精确范围在 5%内(Blanpain 等,1988)。

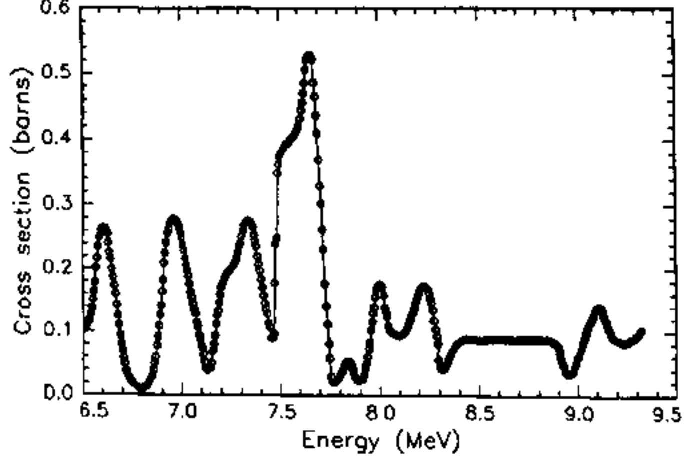


图 17-11 Lauritsen 和 Ajzenbergselove(1962)给出的 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 散射数据图。实线是 2%最大误差的线性拟合分段区(Doolittle,1989)

许多课题组(Martin 等,1988;Barbour 等,1988;Hubbard 等,1990)也已运用截面平坦区(图 17-11),进行 $SrTiO_3$ 衬底上 YBCO 超导体薄膜的成分测量。图 17-13 是 800nmYBCO 超导体膜测得的 8.8MeV 氦离子背散射谱(Hubbard 等,1990)。从图中可以看到,氧产额比在重金

属中有大幅地增加。而且，重元素的质量分辨率也已得到改善，正如图中清晰分开的 Ba，Y，Sr，Cu 信号所表明的那样。

• p. 441 •

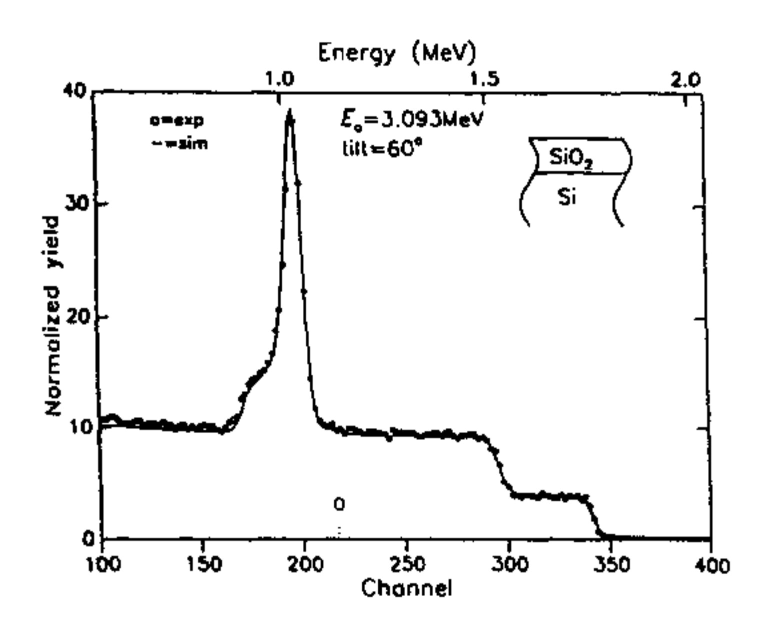


图 17-12 硅表面上热生长的 290nmSiO_2 膜的实验和模拟的 RBS 谱(收集电荷是 40μC)(Blanpain 等，1988)

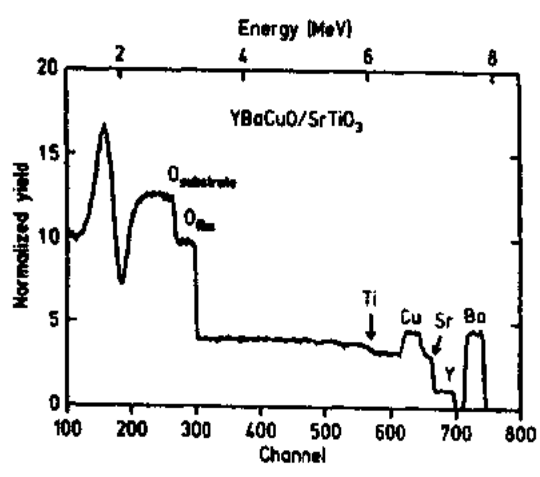


图 17-13 淀积在 $SrTiO_3$ 表面上 YBCO 薄膜得到的高能背散射谱比较图。入射束是 8.8MeV He^{2+}，散射角是 166°(Hubbard 等，1990)

轻元素分析精度取决于截面数据的准确度。轻元素表面上氦离子的大多数截面值是在 30 年以前测量的。人们发现这不适合于背散射分析，因为这些数据的大多数是以图表形式出现的，并且在那些测量中散射角不能满足现代研究的要求。这个问题已经促进了当代研究人员努力重新测量散射截面。读者需要更适当的截面数据可以参考下列文献：Bozoian(1991)，Bozoian 等(1990)；Leavitt 等(1988，1989)；Cheng 等(1991)；Leavitt 和 McIntyre(1991)。

17.2.8.2 质子弹性散射

对于轻元素，质子非卢瑟福弹性散射比氦离子 RBS 法更加灵敏。几个 MeV 能量处，轻元素质子散射截面常常比氦离子截面大几倍达 1－2 个量级。70 年代初期，氮、氧和碳的探测已经证明，轻元素分析的质子散射是有用处的(Pieper 和 Theus，1972；Blewer，1973)。最近，质子非卢瑟福散射已经用于各种材料中的轻元素分析，这些材料包括聚合物(Calgno 和 Foti，1986)、多层硅膜(Jeynes 等，1986)、氮化锆薄膜(Duckworth 等，1986)，异

质生物材料(Themner 和 Malmquist,1986),金属氧化物(Luomajärvi 等,1985)以及高 T_c 超导体(Rauhala 等,1988,1991)。

• p. 442 •

在轻元素嵌入重元素基体的情况中,质量散射分析常常结合氦离子 RBS。图 17-14 是在 17.2.6 节已讨论过的 YBCO 超导体熔体组织块状样品的 1.5MeV 质子背散射谱。虽然,Ba,Y 和 Cu 的间距是不可测量的,但是氧产额的增加是令入满意的。从氦离子RBS 谱中可以得到 N_{Ba}/N_Y 和 N_{Cu}/N_Y 的浓度比(见 17.2.6 节)。通过把氧信号高度与 Ba、Y 和 Cu 信号高度总和进行比较,可以从质子谱中得到氧所占的比例(Rauhala 等,1988)。将氦离子和质子散射测量相结合,就可得到这个 YBCO 样品中的氧含量是 6.9。计算中,假定 Ba、Y 和 Cu 的质子散射是跟随卢瑟福截面的。对于 Cu 来说,当质子能量低于 2.6MeV 时,这种假设就会给出一个很好的近似值(Golovnya 等,1967)。该例子清楚地证明,质子和氦离子散射测量的结合能力。

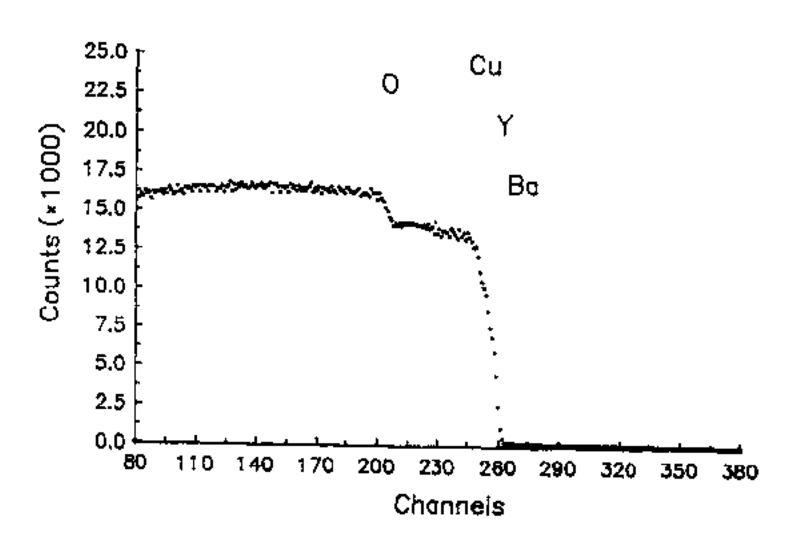


图 17-14 高 T_c 超导体 YBCO 熔体组织块状样品的 1.5MeV 质子 RBS 谱

关于质子散射分析还存在许多困难。质子散射截面的理论计算是困难的,而且不精确(Luomajärvi 等,1985)。多数公布的实验截面数据是几十年以前用于研究核激发状态时测量的。现在,这些数据已不适合用于同样目的(如:用于轻元素中氦离子截面)的分析(见 17.2.8.1 节)。此外,已经发现在这些旧数据中有很大的缺陷(Rauhala,1985)。对适当精确的截面数据的需要,激发了 Helsinki 研究人员重新测量 C,O,N,S,Si,Al 和 Ti 的质子弹性散射截面(Rauhala,1985,1989;Luomajärvi 等,1985)。

在质子散射分析使用的能量范围内,轻元素的截面有一个明显的共振结构。因此,质子散射谱的解释就不如氦离子 RBS 谱直接简便。于是,为了可靠而有效的分析,计算机模拟是必需的。Rauhala(1984)发展了能适用于质子散射谱的计算机规则。图 17-15 是硅衬底表面上 Havar,Au 和 SiO_2 复合材料样品的 2.15MeV 质子背散射能谱。光滑曲线是由计算机得到的谱(Rauhala 等,1988)。图中可以看到,计算谱和实验谱得到很好吻合。

• p. 443 •

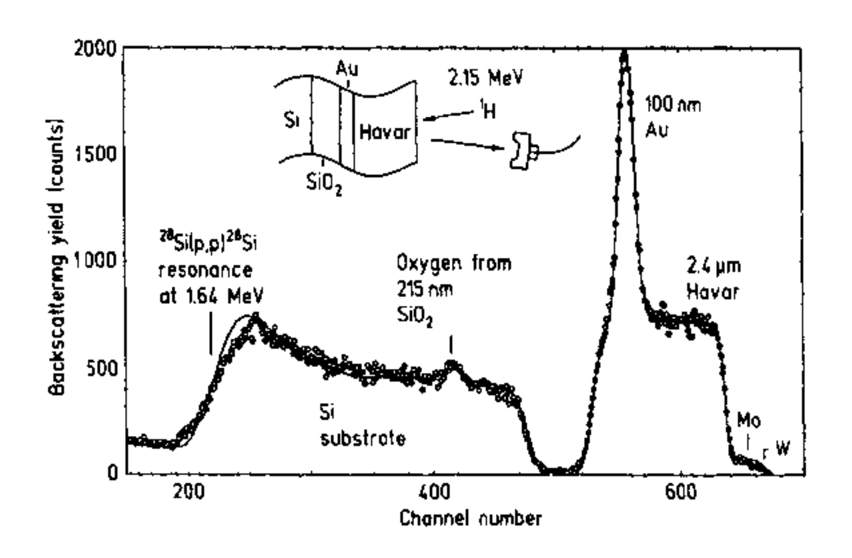


图 17-15 硅衬底表面上 Havar、Au 和 SiO_2 复合材料样品的 2.15MeV ^{1}H 离子背散射能谱。散射几何为 $\theta=170°, \theta_1=5°$。光滑曲线是理论计算得到的谱(见正文)(Rauhala 等,1988)

Rauhala(1989)研究了非弹性散射的可能干扰。根据他的研究,低于 2.5MeV 的^{4}He,^{12}C,^{14}N和^{16}O的质子散射,散射产额完全来自弹性散射。而 Li,Be,B,F 和 Ne 的质子弹性散射会有非弹性散射的干扰问题。

17.3 核反应分析(NRA)

核反应是能量粒子与靶核相互作用的一种结果。核反应是同位素选择过程,但不是像卢瑟福背散射那样单调地取决于质量数的过程。所以,必须选择特殊的核反应来探测或分析单个同位素。原则上,NRA 与 PIXE、RBS 和 ERD 等多种元素分析技术相比,它是一种单个同位素元素分析技术。有时,特别是氘核或 Li 离子引起的反应,会伴随发生与各种元素有关的许多核反应;但是由于每个反应的特殊运动和截面,分析仍然是针对所选择的同位素。核反应分析的这种单个元素的限制也给它提供了高灵敏度这个基本优点。离子诱发反应的基本要求是:要有足够高的离子能量克服库仑势垒,或者如果有强共振存在则离子能量接近库仑势垒。能量范围是从几百 keV 至 10~20MeV。由于可能发生反应的干扰性和复杂性,研究人员对高能量处的核反应分析不感兴趣。同样原因,核反应分析最适合在重元素基体中作为轻元素分析技术。因此,NRA 是对 RBS 和 PIXE 的重要补充。

• p. 444 •

因为它与 RBS 不同,在本节将会介绍核反应分析的有关概念。就像在 RBS 中一样,接下来将讨论 NRA 是如何实施检查带电粒子能谱的。然后,将探索用狭窄核共振 NRA 进行深度剖面分析。因为氢剖面分析在材料科学中是一个重要而又困难的问题,本节将进一步检验氢剖面分析这种特殊情况;而且 NRA 是解决这个问题的独特技术。

17.3.1 核反应分析概念

考虑离子仅与核相互作用。当离子穿过电子云将要接近靶核时,在入射离子和靶核之

间的库仑作用将把动量和部分能量传送给靶核。这种库仑作用已经在卢瑟福散射中介绍过了(见 17.2.3 节)。在足够低的入射能量处,入射离子与原子核的相互作用严格遵循经典库仑散射定律。相排斥的库仑作用力有效地使入射离子和靶核摆脱了短距离范围的核作用力。随着入射能量的增加,轰击粒子离子能够穿过吸引核作用力的范围(约为 8－10 $\times 10^{-13}$cm)。如果核反应能量充足的话,与经典卢瑟福散射相混合的核反应就会发生。

下面是一个近似、但又是有用的估算库仑势垒的式子

$$B = 1.19Z_1Z_2/(A_1^{1/3} + A_2^{1/3})(\text{MeV}) \tag{17-16}$$

它与核相互作用的半径有关

$$R = 1.2 \times 10^{-13}(A_1^{1/3} + A_2^{1/3})\text{cm}$$

式中,Z_1,Z_2 分别为入射离子和靶核的原子数目;A_1,A_2 分别代表入射离子和靶原子的原子质量数目。

表 17-2 列出了按此方法估算的 p,α,^{7}Li 和一些核间的库仑势垒。

表 17-2　p,α,^{7}Li 和靶原子间的库仑势垒

粒子	靶原子						
	He	B	O	Si	Cu	Y	Ba
p	0.9	1.48	2.7	4.12	6.9	8.5	10.8
α	1.5	2.50	4.6	7.20	12.4	15.3	19.8
^{7}Li	2.04	4.31	5.44	10.1	20.7	26.2	34.8

即使入射粒子能量低于库仑势垒,仍有证据表明量子穿透效应能够使粒子穿过库仑势垒。在这种情况下,尤其是当核的相互作用出现共振时,它就对其过程产生了作用。对于经典卢瑟福背散射,选择的能量通常低于库仑势垒、或者低于核反应的临界值。一般地,对于质子能量低于 0.5MeV,而对于 α 粒子则低于 2MeV。

· p.445 ·

核反应的一个重要特性是反应能量。

当一束能量离子入射击到靶,就会产生不同的反应产物。每单独一组产物称作一个反应沟道。一组靶核和入射束称作一个入射沟道。一组产物粒子称作最终沟道。对于单个入射沟道可能有许多最终沟道。核反应的一个标准记法是

$$a + A = B + b + Q$$

或者

$$\text{带} Q \text{的} A(a,b)B$$

式中,a 是质量 M_1 的入射离子,A 是质量 M_2 的靶核,b 是质量 M_3 的轻反应产物,B 是质量 M_4 的重产物粒子或残余核,Q 是反应能量或称反应的 Q 值。

反应能量,或者 Q 值,是由反应中涉及所有粒子的总质量变化决定的

$$Q = [(M_1 + M_2) - (M_3 + M_4)]c^2 \tag{17-17}$$

根据总能量和动量守恒定律,Q 值也就是动能加上最终沟道中激发能量再减去入射沟道中的动能值。表 17-3 给出了典型反应中的 Q 值。对于已给定的反应沟道,Q 值是特定常数,但对不同的反应和反应沟道,它可以是正值也可以是负值。当 Q 值是正值,该反

应称为放热反应，甚至当入射能量是零并假设反应核之间能充分接近时，该反应也能发生。这是中子引起的放热反应，但有库仑势垒存在的带电粒子反应就不属于这种情况。当 Q 值是负值时，该反应称为吸热反应。然而，对于吸热反应，入射粒子的动能必须超过某个阈能，此阈能要高于遵循动量守恒的 Q 绝对值。该反应阈能是：

$$E_{th} = -Q[M_1 + M_2]/M_2 \tag{17-18}$$

表 17-3　经常采用的带电粒子核反应

元素同位素	采用的反应	Q 值	能量 E_i	Mylar	估计产额[a]	产物能量[b]	参考文献
D	$D(d,p)^3H$	4.032	1.0	14	30	2.3	Mayer(1977)
D	$D(^3He,p)^4He$	18.352	0.7	6	380	13.0	Mayer(1977)
^3He	$^3He(d,p)^4He$	18.352	0.45	8	400	13.6	Mayer(1977)
^6Li	$^6Li(d,\alpha)^4He$	22.374	0.7	8	35	9.7	Pretorius 和 Coetzee(1972)
^6Li	$^6Li(n,\alpha)^3H$	4.782	热				
^7Li	$^7Li(p,\alpha)^4He$	17.374	1.5	35	9	7.7	Sweeny 和 Marion(1968)
^9Be	$^9Be(d,\alpha)^7Li$	7.153	0.6	6	6	4.1	Biggerstaff 等(1962)
^{10}B	$^{10}B(n,\alpha)^7Li$	2.790	热			1.78(α_0)	
						1.47(α_1)	
^{11}B	$^{11}B(p,\alpha)^8Be$	8.586	0.65	10	0.7	5.57(α_0)	
		5.65	0.65	10	550	3.70(α_1)	Ligeon 和 Bontemps(1972)
			2.5		27	6.06(α_0)	Lu 等(1989)
			2.5		50	4.62(α_1)	Lu 等(1989)
^{12}C	$^{12}C(d,p)^{13}C$	2.722	1.20	16	210	3.1	Thomas 等(1975)
^{13}C	$^{13}C(d,p)^{14}C$	5.951	0.64	6	2	5.8	
^{14}N	$^{14}N(d,\alpha)^{12}C$	13.574	1.5	23	3.6	9.9(α_0)	Rigo 等(1976)
		9.246	1.2	16	7.0	6.7(α_1)	
^{15}N	$^{15}N(p,\alpha)^{12}C$	4.964	0.8	12	90	3.9	Golicheff 等(1972)
^{16}O	$^{16}O(d,p)^{17}O$	1.917	0.9	12	5	2.4(p_0)	David 等(1975)
		1.05	0.9	12	28	1.6(p_1)	
^{18}O	$^{18}O(p,\alpha)^{17}O$	3.980	0.73	11	90	3.4	Amsel 等(1971)
^{19}F	$^{19}F(p,\alpha)^{16}O$	8.114	1.25	25	3	6.9	Maurel 等(1972)
^{23}Na	$^{23}Na(p,\alpha)^{20}Ne$	2.379	0.592	6	25	2.238	
^{27}Al	$^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$	R	0.992		80		Deconninck 和 Demortier (1972)
^{31}P	$^{31}P(p,\alpha)^{28}Si$	1.917	1.514		100	2.734	Bruel 等(1973)

[a] 产额用计算/μC 表示，它是由相对入射束 150°处、立体角为 0.1sr 的 $1\times10^{16}/cm^2$ 表层得到的。

[b] 相对入射束方向，实验室发射角为 150°。

反应产物的总能量是粒子发射方向和离子入射方向之间夹角 θ 的函数。当角 θ 增加，它就减小。对于放热反应，反应产物能是角 θ 在整个范围的一个单调函数，对于吸热反应，当入射粒子能量接近阈能值时，反应产物聚集在有最大锥体角的前向小锥体内，这个锥体最大角由下式确定：

$$\cos^2\theta_{max} = -(M_3 + M_4)[M_4Q + (M_4 - M_1)E_1]/M_1M_3E_1 \tag{17-19}$$

当 $\theta_{max}<90°$，每个角有两组不同能量的粒子。

· p. 446 ·

核反应的另一个重要的特性是反应几率或截面。并非所有能量反应沟道发生的几率都相同。对于已知的入射粒子流，通过在一定几何条件下寻找产额或反应产物而测量核反应过程的几率。反应几率是由"截面"测得的。截面与粒子从入射束移动到由 θ 和 ϕ 所确定方向的速率有关。入射离子束的强度表示为每平方厘米每秒 n_i 个离子，靶核的区域密度表示为每平方厘米 N_t 个原子核。如果在 θ 和 ϕ 所确定方向上，所探测的反应产物粒子发生速率为每平方厘米每秒 dn_f 个离子，那么，

$$dn_f = \sigma(\theta,\phi)n_i N_t d\Omega \tag{17-20}$$

式中，$d\Omega=\sin\theta d\theta d\phi$，它是探测器所张的立体角。该定义表明，$\sigma(\theta,\phi)$ 具有区域的量（尺寸），于是它被推论为微分截面。总截面是

$$\sigma = \int_{4\pi}\sigma(\theta,\phi)d\Omega \tag{17-21}$$

对于所有方向，或者整个 4π 立体角，反应的总产率是

$$N_f = \sigma n_i N_t \tag{17-22}$$

该方程按区域定义截面 σ。这个区域是与每个核有关的入射束区域，如果入射粒子会引起特殊反应，它必须通过这个核。核截面是非常小的，通常按靶恩单位（$1b=10^{-24}cm^2$）测量。

· p. 447 ·

不同的粒子（离子、中子、γ 射线和亚核基本粒子）可以引起核反应。我们考虑离子引起核反应的能量范围从几百 keV 到几个 MeV，很多离子束应用实验室和低能核物理的实验室都采用这个能量范围。在这个能量范围里，按照离子束分析内容，离子引起的核反应分类如下：

（1）带有快速充电粒子反应产物的反应：按照类似 RBS 或 ERD 中背散射或反冲粒子的方法，探测和分析带电产物粒子。

（2）带有快速 γ 射线发射的反应：对于有些同位素的高灵敏度分析，可以探测特殊的 γ 射线。

（3）带有放射性产物的反应：对放射后具有一定寿命的典型剩余放射物的分析，具有高灵敏度的可能性分析技术。这是带电粒子核反应的活化分析。

17.3.2 带电粒子探测的核反应分析

利用带电粒子能谱分析的离子引起的核反应分析是一种非破坏性定量分析技术。这种分析是非破坏性的：也就是说样品没有物理接触，仅有一小部分原子经受核嬗变；它与二次离子质谱（SIMS）或俄歇（Auger）等技术形成了鲜明对照，在这些技术中的某些过程中样品会经受大量的溅射剥蚀。然而，超过恢复期样品的电特性会改变，样品也会成为装置中的无用部分。

核反应分析的结果与样品的化学状况无关，因此原则上它不需要统一的标准。作为标准 RBS 的重要补充，它已广泛地应用于轻元素近表面区域的分析。在重元素基体里轻元素的 RBS 分析中，由于轻元素相当低的截面和重元素背散射的高背景中不适宜的数据统

计，其灵敏度是非常低的。这种核反应技术有着与 RBS 一样的优点，也就是：高灵敏度（能够探测每平方厘米 10^{12} 个原子）、高深度分辨率和比 RBS 更好的质量分辨率或同位素选择性。它能获得好于 1%的统计精确值。与沟道效应技术相结合，在分析单个晶体中，核反应分析成了更加有力的分析工具（见 17.6 节）。

在核反应分析中，要仔细考虑和选择入射离子、离子束能量、探测几何和探测技术。核反应竞争会产生干扰问题。必须仔细选择入射能量和几何以克服干扰问题。除了避免干扰反应，选择入射能量和探测几何最终取决于所使用的反应能量、微分截面和运动学因子。而且，选择粒子探测设备也是重要的。例如，它可以是探测器望远镜，是由同时记录产物粒子不同特性（如：阻止本领、能量和质量）的不同探测器组成的。每个探测器可以在产物粒子路径上放置一个吸附薄膜，以区别于不同粒子之间的差异，这些粒子的阻止本领对粒子的原子数目有着强烈的依赖性。因此，必须适当选择吸附薄膜的厚度和材料；每个探测器必须作恰当的设计。

• p. 448 •

当质量 M_2 的靶核 A 受到质量 M_1、能量 E_1 的入射离子轰击时，下面的核反应就发生了：

$$a + A = B + b + Q$$

式中，b，B，Q 的定义同上。

根据运动学，沿 θ 方向发射的轻粒子 b 的能量（见图 17-16）为

$$E_3 = [u \pm (u^2 + w)^{1/2}]^2 \qquad (17\text{-}23)$$

其中

$$u = (M_1 M_3 E_1)^{1/2} \cos\theta / (M_3 + M_4)$$

$$w = [M_4 Q + (M_4 - M_1) E_1] / (M_3 + M_4)$$

虽然表达式是繁琐的，但是对于拥有给定 Q 值和给定几何的反应，E_3 是 E_1 的特征函数。如果许多反应沟道接受不同 Q 值的、不同激发状态的残余核，那么有不同特征能量 E_3 的反应产物粒子就会出现在粒子 b 的能谱中。与残余核基态有关的反应产物（如 α 粒子）在下角标注上 0（如 α_0）。与首次激发状态有关的反应产物将表示为 α_1，以此类推。图 17-17 是一些常使用的反应放射粒子能量与入射粒子能量关系图。虽然再次反应的竞争干扰是极少见的，但是在复杂的样品中就会发生。为了鉴别干扰反应和选择有用的反应峰，我们可以采用下列步骤：

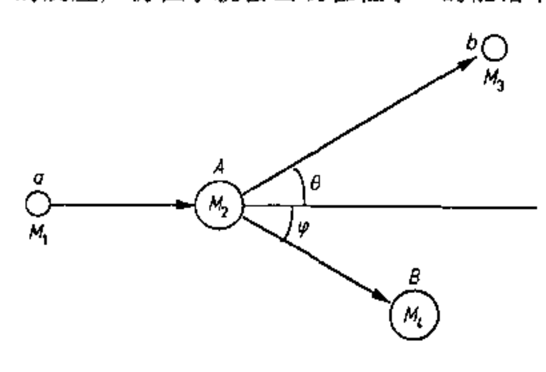


图 17-16　核反应运动学示意图

（1）对用于分析的反应，查阅核反应表 17-3[1] 和图 17-17 中涉及的运动学因子。

（2）对于反应测量的详细情况，查阅列在参考文献中的原著论文。

（3）通过改变入射能量、探测角度或探测器前的吸附薄膜，以鉴别干扰反应；并调节硅

1）原文误为表 17-2 ——译者注。

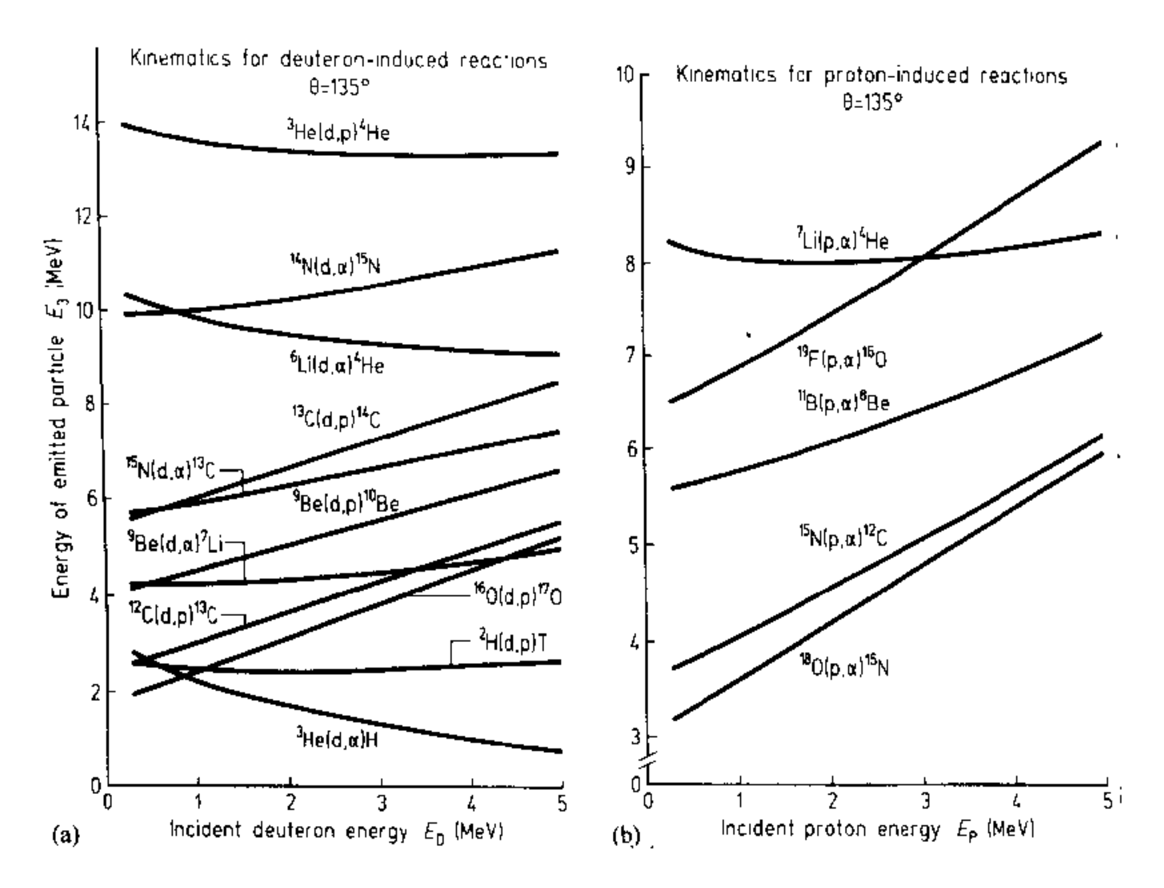


图 17-17 (a)和(b)是选择反应的发射粒子能量与入射能量的关系图(Mylar 和 Rimini,1977)

障碍探测器的衰减深度，以减少干扰。

(4)把已知元素的简单参考谱和复杂谱相比较，以鉴别干扰峰。

在多数情况下，正确选择反应和入射束能量可使重元素基体中轻元素的定量分析免于背景干扰。

图 17-18 是一个典型的实验装置。对于给定反应，可以通过调节探测器位置来获得最佳几何。为了吸收散射离子和重元素反应产物，在探测器前放置一个吸收 Mylar 薄膜。为了探测不同的反应产物，必须适当选择吸收 Mylar 薄膜的厚度。图 17-19 中显示了带电反应产物能谱的例子，样品是硅衬底表面上的 $LiNbO_3$薄膜，并且在两者之间有 Si_3N_4 薄缓冲层。该谱是由 1.5MeV 质子束作为入射束而得到的。关于^{7}Li、^{10}F 和^{18}O 的(p,α)反应产生的α粒子特殊峰，是沿 Nb、O 和 N 薄层的散射质子峰而表示出来的。^{19}F 是作为薄层中的杂质而发现的。

• p. 449 •

让 C 表示特殊反应峰下的积分计数，让 N (at/cm^2)表示我们感兴趣元素的原子总数，那么：

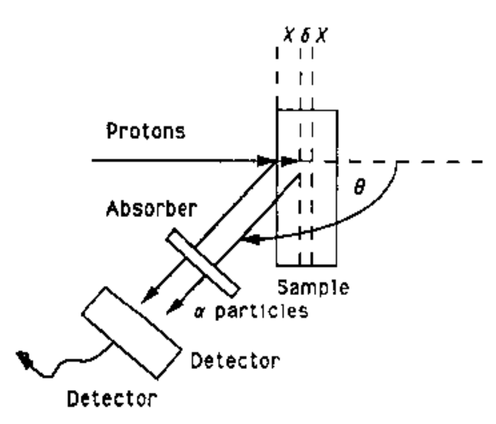


图 17-18 ^{11}B 带电粒子核反应分析的实验装置

$$C = Naq\sigma(\theta,\phi)\mathrm{d}\Omega \tag{17-24}$$

式中，q 是入射粒子的总数，$\sigma(\theta,\phi)$是探检测器所在位置的微分截面，$\mathrm{d}\Omega$ 是探测器所张的立体角。a 是反应同位素的丰度，它可以从《材料分析离子束手册》(Mylar 和 Rimini，1977)中查到。

• p. 450 •

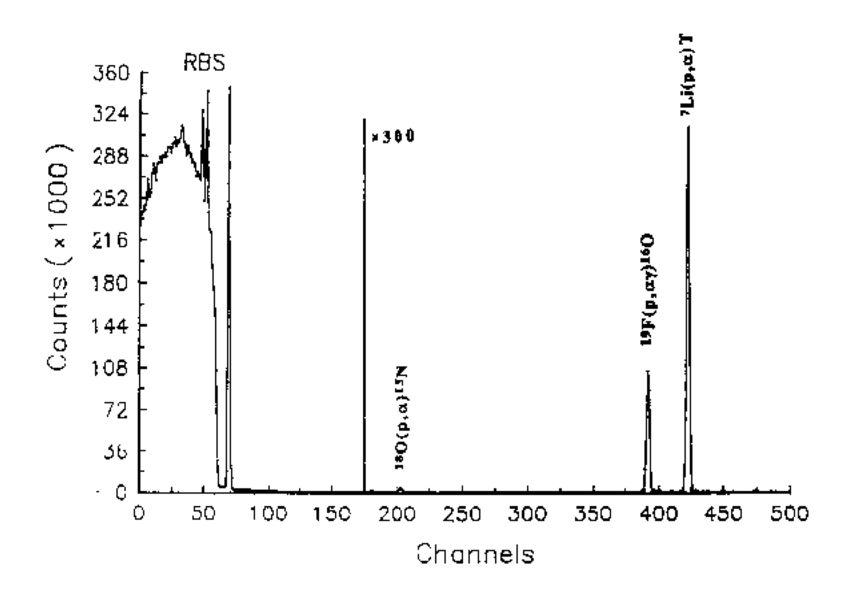


图 17-19　沿质子背散射谱、由 1.5MeV 质子引起的带电粒子反应产物的能谱。样品是硅衬底表面上 1700Å 的 $LiNbO_3$ 薄膜，在两者之间有 Si_3N_4 缓冲层

对于给定的测量，除 N 之外，方程(17-24)右边的所有数据都是常数。已知 σ，a，并测量 C，q 和 $\mathrm{d}\Omega$，原子数 N 就完全可以测量。我们必须选择离子束能量，能量截面有一个高台或趋近于一个高台的形式，在这种情况从上个方程式计算 N 值只需要作少量的修正。如果有一个已知原子数 N_s 和积分计数 C_s 的标准样品，那么，N 可以从有关相对简单的测量中得到：

$$N = N_s C / C_s \tag{17-25}$$

精确度仅由 N_s 值以及 C 和 C_s 的统计值决定。

当用相同实验装置测量不同的元素比时，我们仅需知道各个元素的截面比就可以了。从方程(17-24)可以看到，对于同一能谱的不同峰，q 和 $\mathrm{d}\Omega$ 是相同的；但是如果能谱是在不同的 q 值情况下测量的，q 可以归一化处理。那么，相应元素峰不同积分计数 C_1，C_2，C_3 的不同元素比 $N_1:N_2:N_3$ 可以很容易地获得；例如：$a_1N_1:a_2N_2:a_3N_3=C_1/\sigma_1:C_2/\sigma_2:C_3/\sigma_3$。截面可以是反应截面，甚至可以结合使用典型离子束靶的经典卢瑟福背散射截面。

17.3.3　能谱分析元素的深度剖面分析

在已给定的能量范围，当所选择的反应截面几乎与能量无关时，不同深度的反应几率几乎是个常数。在到达探测器之前，从不同深度发射出反应产物带电粒子的能量损失是不同的。因此，按照 RBS 中同样的逻辑，通过分析反应产物带电粒子的能量分布而对元素深

度剖面分析是可能的；根据方程(17-23)，(我们知道反应产物带电粒子)允许更加复杂的反应运动学。在下面几节中，我们将进一步讨论应用核反应分析的详细情况。

· p. 451 ·

当能量 E_0 的入射离子与表面靶核发生反应、并且发射出能量 E_{0r} 的粒子时，由方程(17-23)，我们可以确定 E_0 的函数 E_{0r}，即

$$E_{0r} = f(E_0)$$

在深度 x 处，由于能量损失，入射束能量降低到 E_x。假设入射束是与样品表面垂直的，那么我们有

$$E_x = E_0 - Sx \tag{17-26}$$

式中，S 表示为能量 E_0 的入射离子能量损失，x 是深度。当深度 x 很小时，S 近似于常数。当 x 非常大时，能量损失是积分式，$\int_0^x S(x)\mathrm{d}x$。在深度 x 处，反应产物带电粒子的能量为

$$E_{xr} = f(E_x)$$

当粒子到达探测器，探测能量是

$$E_{xrd} = E_{xr} - S_r x/\cos\theta \tag{17-27}$$

式中，S_r 是能量 E_{xr} 的反应产物能量损失，θ 是相对于入射方向的探测角。当深度 x 很大时，能量损失是积分：$\int_0^x S_r(x)\mathrm{d}x/\cos\theta$。对于已给定的反应和探测几何，$E_{xrd}$ 是深度 x 的函数。那么能量刻度可以转化成深度刻度，能谱可以转化为深度剖面。虽然，对于重元素分析，与 RBS 相比它的深度分辨率通常很差，但是采用有些特殊探测技术能够改善重元素的能量分辨率，进而达到改善深度分辨率。多数情况下，用核反应分析的轻元素深度剖面分布的深度分辨率是可以同 RBS 的相媲美的。

采用 $^{11}B(p,\alpha_1)^8Be^*$ 和 $^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$ 两个反应，对硅中硼或其它固体样品的分析就是很好的例子。有两个反应沟道，即

$$^{11}B + p = \alpha_0 + {}^8Be + 8.596\,\text{MeV}$$
$$\hookrightarrow \alpha_{01} + \alpha_{02} + 0.092\,\text{MeV}$$
$$^{11}B + p = \alpha_1 + {}^8Be^* + 5.65\,\text{MeV}$$
$$\hookrightarrow \alpha_{11} + \alpha_{12} + 3.028\,\text{MeV}$$

根据运动学，当质子入射能量为 2.5MeV 时，所发射的 α_0 是单元能量，能量为 6.06MeV；而第二反应沟道 α 粒子的最高能量是 4.62MeV。由于 $^8Be^*$ 的寿命极短，它将分裂成 α 粒子；它看起来很像 α_1，并显示出具有最大能量 4.62MeV 的宽峰。

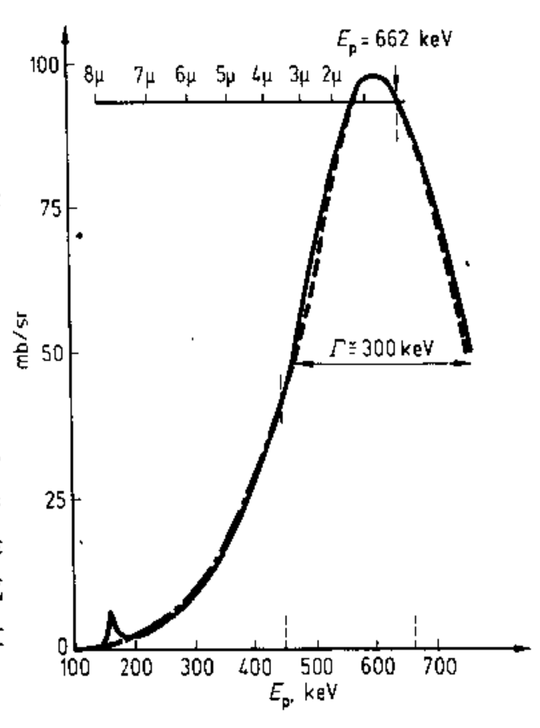


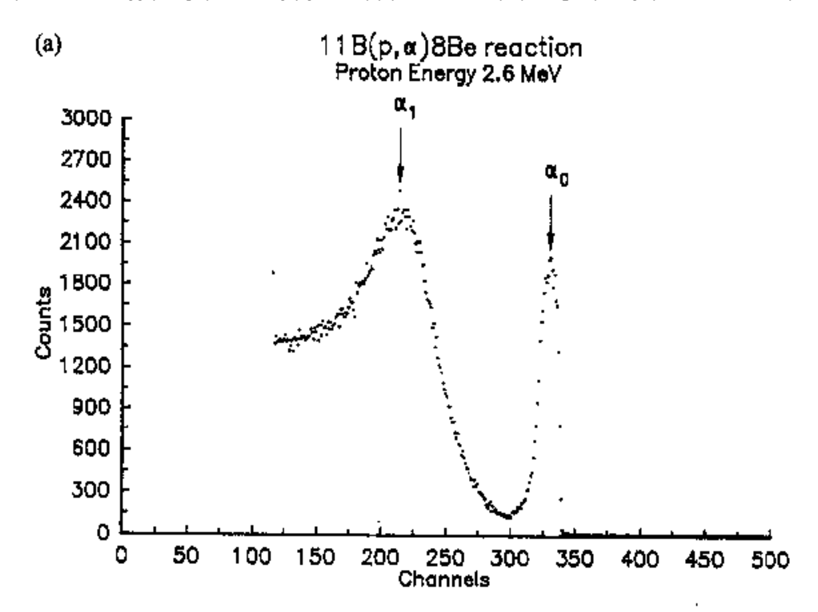
图 17-20 $^{11}B(p,\alpha_1)^8Be$ 在 140°－160° 的角 θ_{lab} 处，截面与入射 p 能量的关系图(Ligeon 和 Bontemps, 1972)

· p. 452 ·

图 17-20 是最后反应沟道在 140°－160° 的角 θ_{lab} 处截面与入射质子能量的关系图(Ligeon 和 Bontemps, 1972)。图中表明了表

面处 662keV 质子能量的相对深度刻度。在深度 5000Å 之内,截面的变化不超过 2%。在 2% 标准偏差内,很容易达到 10^{12}at/cm^2 的探测限值。图 17-21 表示了 α_1 粒子的能谱。为有极好灵敏度的小于 1μm 薄层内硼的定量测量,可以采用此峰的 α 粒子总数。然而遗憾的是,从这个宽 α 粒子峰得到深度剖面信息是不可能的。

基态中反应产生的^{8}Be 有单能 α 粒子峰,采用能谱分析可以用于对 B 的深度剖面分析(Lu,1989)。在约 2.4MeV 能量处,这个反应沟道截面达到一个最大值,但是从 1963 年以来可应用的数据一直都不精确。测量激活曲线,并为得到近似平台需要选择截面最大处的质子能量。图 17-18 中已表明,实验装置非常类似于拥有旋转探测器的 RBS 实验装置;但在探测器前面没有吸附薄膜,这是为了使 α_0 能谱有良好的分辨率。图 17-21(a)是 α 粒子能谱。图中指出散射质子产生的低能部分,以及 α_0 和 α_1 峰。图 17-21(a)中的 α_0 谱可以



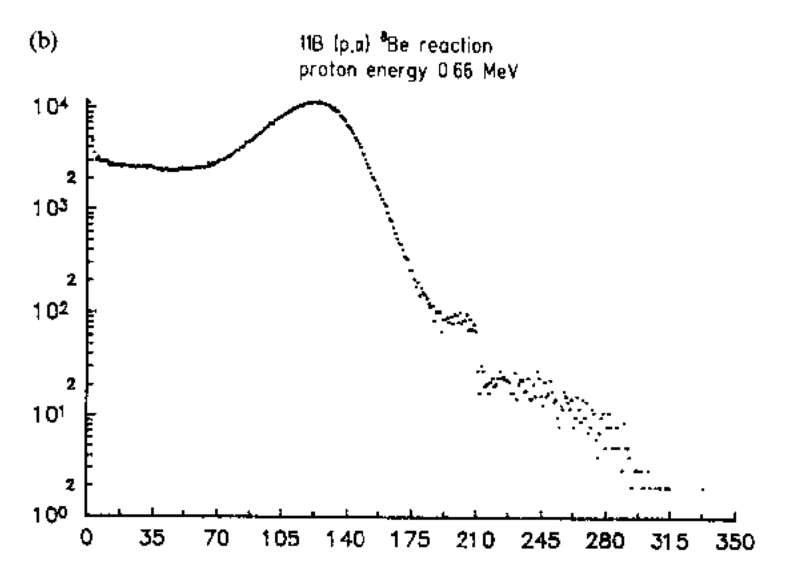


图 17-21 ^{11}B(p,α)^{8}Be 反应在 660keV 和 2.6MeV 处的两个 α 粒子能谱。图中分别表明了^{8}Be 的首次激活态和基态反应的两个 α_0 和 α_1 峰

获得硼的深度剖面。并可以取得 4μm 硅中硼的探测深度。在掠角入射几何条件下，可以得到近表面区约为 500Å的深度分辨率，而在表层则小于 3000Å。

• p. 453 •

正像我们可以从图 17-20 中看到的那样：采用 163keV 质子能量处的小型共振，硼质子反应的应用是有前途的(Scanlon，1986)。在下一节将讨论共振反应对元素剖面分析的应用。从以上的例子我们能够看到，为了揭开分析应用的全部潜力，我们需要真正了解各种反应的详细细节。

17. 3. 4　共振核反应分析

一些核反应表明，在它们截面中表现出狭窄的强烈共振。当共振达到最大时的能量称为共振能量 E_r，在最大共振一半处的能宽定义为共振宽。用上段所提的作为例子，$^{11}B(p,\alpha)^8Be^*$ 在 163keV 低能处出现共振。已经有人采用这个共振反应对硅中硼进行剖面分析(Scanlon，1986)。还有一些狭窄共振带电粒子产物的反应。例如，$^{15}O(p,\alpha)^{13}N$ 反应在 629keV 能量处有共振。多数共振反应发射出 γ 射线，就像许多(p,α)共振反应那样。当共振反应发射带电粒子时，实验装置类似于 RBS 实验装置；可见图 17-18。当入射离子能量恰好是共振能量时，在靶表面上就发生共振反应。所探测的反应产额是与表面靶核的数量成比例的。当我们增加入射离子能量并达到 $E_0>E_r$ 时，在某个深度 x 处就发生共振；由于能量损失为 Sx，那么 $E_0-Sx=E_r$。在这个深度，剩余能量恰好等于共振能量。基于此点，在共振宽所覆盖的薄层内，反应产额是与靶核的数量成比例的。如果我们逐渐增加入射离子能量，并且测量各能量处的反应产额，那么我们可得到每个薄层的靶核浓度；对数据仔细分析，我们就能够得到元素的深度剖面分析。这个实验方法要比 17. 3. 3 节中描述的带电粒子能谱分析法简单得多。在适当的探针深度采用共振反应而进行精确的深度剖面分析，必须考虑到能量歧离和非共振“背景”的贡献。图 17-22 是该方法的示意图，数据分析技术可在 Sjontoft (1979)中查找。典型的共振反应是 p-γ 共振反应。在 γ 射线作为反应产物的共振反应中，为得到较高的灵敏度，必须应用高效率大型 γ 探测器。通常，尺度大于 3″的 NaI(T1)闪烁探测器是适合的。因为大型锗酸铋(BGO)探测器具有较高的探测效率和较低的“背景”，所以对于 p-γ 共振核反应分析它是理想的 γ 探测器。图 17-23 是相同尺度的 NaI(T1)和 BGO 探测器的探测

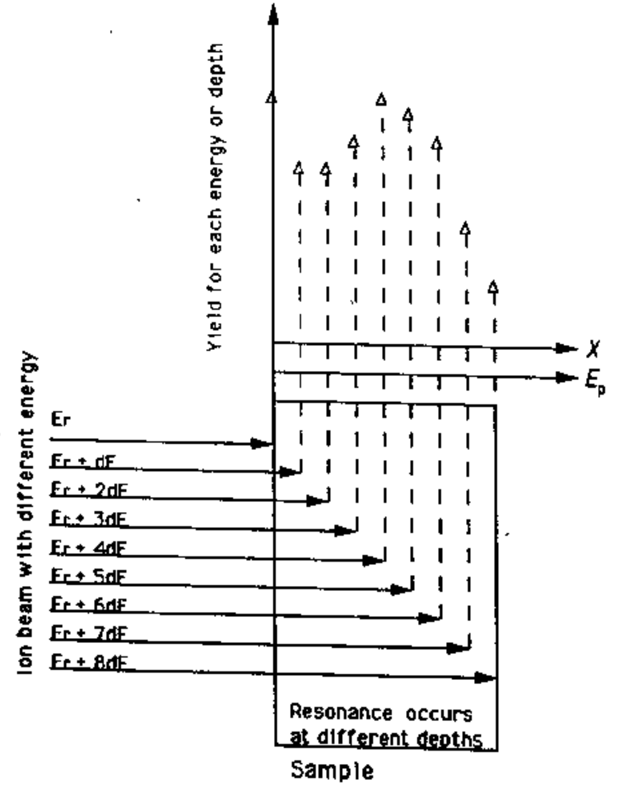


图 17-22　共振核反应深度剖面分析示意图

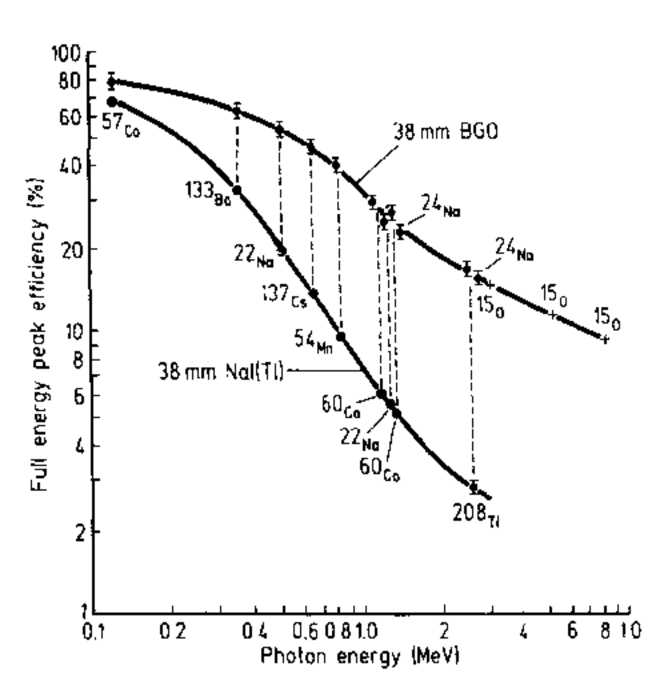


图 17-23　相同尺寸的 NaI(T1)和 BGO 闪烁探测器的探测效率(HARSHAW/FILTROL 股份公司承准,BGO 探测器手册)

效率比较图。由于有低中子捕捉截面,BGO 探测器的"背景"要低于 NaI(T1)探测器的。采用 BGO 探测器进行 p-γ 共振反应分析的最终灵敏度,比采用 NaI(T1)探测器的约高出 10 倍。Horn 和 Lanford(1990)的文章中已成功地进行了摆脱和抑制电子背景的工作,并且在采用 $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ 反应所进行的氢剖面分析中已达到$(10-100)\times10^{-6}$探测极限。图 17-24 是拥有 γ 探测的共振反应分析实验装置。立体角要尽可能的大,以得到高探测产额和高灵敏度。

• p. 454 •

17.3.5　氢分析和深度剖面分析

• p. 455 •

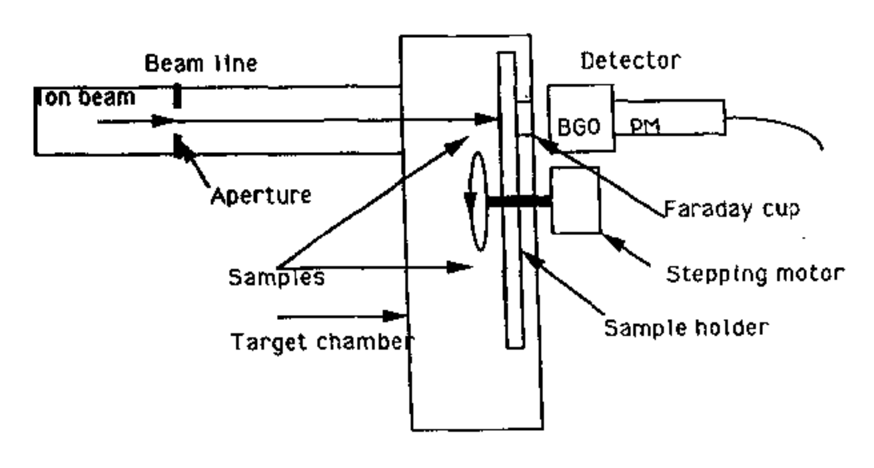


图 17-24　具有 γ 射线探测的共振反应分析实验装置

对于能源材料研究、半导体产业、薄膜沉积和很多其它方面,氢分析是一种重要的分析技术。氢分析是特别困难的,是因为它具有这样的物理特性:无俄歇跃迁、不能用中子激发,以及由于大量杂质和择优溅射问题,用 SIMS 分析是很困难的。对氢分析来说,离子束分析和深度剖面分析是唯一绝对、定量和非破坏性分析方法。氢的离子束分析有两种不同途径:一是弹性反冲探测(见 17.5 节);另一是核反应分析,本节将作具体描述。

表 17-4 中概括了氢分析最常用的核反应。正如 17.4.3 节中所说的:由 D 和^{3}He 引导的非共振反应发射出带电粒子,通过能谱分析这些粒子可以用来进行深度剖面分析。结合沟道效应分析,所发射出的带电粒子也可用于晶体中氢原子定位。

由 Li,B,N 和 F 离子诱导的共振反应,已广泛应用于氢的绝对测量和深度剖面分析中;一般说来,深度小于 1μm,深度分辨率在 100－1000Å之间。

表 17-4　最常用的共振核反应

			E_1 (MeV)	探测深度(μm)	深度分辨率(Å)	灵敏度(at.×10^{-6})
H	$H(^{7}Li,\gamma)^{8}Be$	R	2.7－6	5.0	1000	10
H	$H(^{19}F,\alpha\gamma)^{15}N$	R	6.4－10	0.8	200	10^3
H	$H(^{19}F,\alpha\gamma)^{15}N$	R	16.4－18	0.5	400	10^3
H	$H(^{11}B,\alpha)^{8}Be$	R	1.8－2.5	0.5	500	10^3
H	$H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$	R	6.4－8	3	100	10^3
D	$D(^{3}He,p)^{4}He$	R	0.3－4	10	20 000	10
D	$D(^{3}He,\alpha)p$	R	0.3－4	1	800	10^{3-5}
^{3}He	$^{3}He(d,n)\alpha$	R	0.15	20－30	4μm	10
^{3}He	$^{3}He(d,\alpha)p$	R	0.15	1	500	10^{3-5}
^{4}He	$^{4}He(^{10}B,n)^{13}N$	R	3.5－5.0	1	600	10^4

小型串式加速器可以获得低于 10MeV 的重离子束能,所以不需要大型加速器。实验装置可见图 17-24,具体描述见 17.3.4 节。

• p. 456 •

例如,共振反应剖面分析采用$^{15}N+p=^{12}C+\alpha+\gamma$(4.43MeV)反应。该反应表明在宽为 120±30eV 的 429keV 处有一个孤立共振。它也可以用于 N 的剖面分析。由^{15}N 引起的反向反应,可以用于宽为 1.8keV 的 6.385MeV 处的共振氢剖面分析。这个狭窄共振是样品中氢浓度的灵敏探针。当^{15}N 束能从共振能向上变化时,γ 产额曲线就是氢剖面分析图像。图 17-25 是注入剂量为 $1\times10^{16}/cm^2$、能量为 40keV 质子的硅薄膜氢剖面分析(Amsel,1984)。x 轴表示能量和深度的刻度,y 轴表示 γ 产额和氢浓度。因为 N 离子能量歧离是忽略不计的,所以氢浓度可以直接从 γ 产额转化得到。深度刻度由下式给出:$x=(E_0-E_r)/(dE/dx)$,氢浓度可以由产额公式或简单校准计算得到。表面狭窄峰是由表面杂质造成的,利用这种方法它表现出高深度分辨率。深度分辨率是 100Å,灵敏度为 100×10^{-6}。

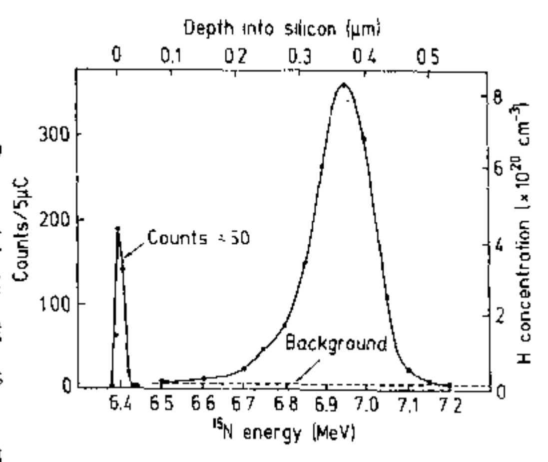


图 17-25　在能量 40keV 处注入剂量 $1\times10^{16}/cm^2$ 质子的硅薄膜中氢浓度与深度关系图。用共振能 6.385MeV 处的 $H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$ 反应作剖面分析(Amsel 和 Lanford,1984)

分析灵敏度很大程度地取决于探测器效率、立体角、背景和离子束流。通过采用 BGO 探测器取代相同尺度的 NaI(Tl)探测器;由于 BGO 探测器的高效率和低背景,所以灵敏度可以增加 10 倍。探测器必须放在尽可能靠近靶的地方。离子束流不应太低,否则就不能抵消背景贡献;所以在很多情况下,靶冷却是必需的。

当探测氢时,表面杂质峰总是可以探测到的;如果有良好的深度分辨率,可以从大量分布中将它区分开。在每次测量中的能量校准,尖锐表面峰是很有用的。

17.4　质子 X 射线荧光分析(PIXE)

1970 年 Johansson 等人发表了关于质子 X 射线荧光分析(PIXE)的第一篇文章(Johansson 等,1970)。紧接着,PIXE 分析技术迅速发展。目前,对于多种元素分析,PIXE 分析是一种非常重要的、普及的分析技术,很多拥有离子束和小型加速器的实验室、甚至一些私营公司,都采用这种方法对元素进行常规 PIXE 分析。它已应用于很多研究领域之中:材料科学、冶金学、环境科学、地质学、生物学、医学、考古学、甚至法学。在 20 年的发展过程中,出现了很多新技术,如:外来束 PIXE 分析、用于痕量元素绘图的 PIXE 与微束扫描质子显微镜的组合分析、具在深度剖面分析的 PIXE 分析,PIXE 与 RBS,NRA,质子感生 γ 射线发射等其它方法的组合分析。PIXE 与其它离子束分析方法的完美结合能够提供高灵敏度的任何元素分析。本节中,我们将介绍它的基本原理、实验装置、实验技术、数据分析、灵敏度以及一些典型的应用。

• p. 457 •

17.4.1　PIXE 分析原理

当电子或能量离子碰撞样品时,伴随着内壳层电子的跳跃和电子空穴的产生,内壳层电子激发或原子离化就会发生。在由外壳层的电子填充内壳层空穴过程中,就会发射出特征 X 射线。这些不同元素的特征 X 射线的能量是完全分开的,采用具有良好分辨率的能谱仪可以很容易辨别。采用质子 X 射线荧光分析(PIXE)或重离子感生 X 射线分析的好处是:相对经典 X 射线或电子激发 X 射线发光分析,离子激化时从韧致辐射产生的连续背景要低 10^2-10^3 个量级。特征 X 射线强度取决于 K 壳层或 L 壳层离化截面 σ_k或 σ_1、发光产额、样品自身 X 射线吸收度和其它 X 射线及二次电子导致的增加。虽然所有这些因素都可以进行理论计算,但是采用插值法会得到更好的理论结果。实际过程中,我们建议采取实验校准和标准化。通过对薄样品中特征 X 射线的测量和分析,可以很容易地定性分析和定量分析。当样品较厚时,必须作一些修正,(因为)这种样品的灵敏度和精确度会明显降低(见 17.4.3 节)。PIXE 分析具有很多独特的特性:

(1)由于低韧致辐射背景,所以 PIXE 具有高灵敏度。PIXE 分析灵敏度取决于实验参数。对 $Z>12$(Mg)的大多数元素,相对灵敏度在 1at. $\times10^{-6}$和 0.1at. $\times10^{-5}$之间,探测限度在 10^{-6}和 10^{-16}g 之间。虽然原子吸收谱仪(AAS)和中子活化分析(NAA)的灵敏度高于 PIXE,但是对于很多应用来说,采用 PIXE 对伴随多种元素分析是更有吸引力。

(2)PIXE 是一种快速和经济的分析技术。利用具有复杂电子设备和计算机的 Si(Li)探测器,可以在几分钟内得到 20 个未知元素的 PIXE X 射线谱。每个元素的耗量低于传统的化学分析。拥有复杂软件的计算机数据分析,只需要几分钟时间。对于需要妥善进行大量样品的统计分析的医学和生物学分析来说,PIXE 分析的快速性是非常重要的因素。

• p. 458 •

(3)PIXE 分析仅用 μg 的少量样品。在 AAS 或 NAA 的高灵敏度分析中,需要用克的样品,它比 PIXE 样品多 10^3-10^6 个量级。对于医学或生物学活组织检查的样品分析,仅需要少量样品的 PIXE 有着明显的优势。例如:只用 PIXE 就可分析约 100μg 心肌样品的

痕量元素。在环境样品分析中，如浮游尘样品，少量样品就意谓着样品采集的时间短。

(4)PIXE 分析是非破坏性的。对于考古学样品，非破坏性是很重要的，PIXE 分析可能是取得一些可靠信息的唯一途径。

17.4.2 真空 PIXE 分析实验装置

图 17-26 是典型的实验装置图。用纯石墨校准器校准能量 1.0 至 10.0MeV 之间的质子束，以减少散射质子的背景 X 射线。离子束点区域约是 10—50mm^2，它取决于样品尺寸和所要求灵敏度的大小。在校准器前面放置一个约 5μm 厚的铝薄膜，以改善由薄膜的质子散射(产生的离子束点的均匀性。真空室可以用低 Z 材料制做，如：有机玻璃或不锈钢，但是在内表面上要有纯低 Z 材料衬垫，以减少由散射质子和放射线产生的 X 射线背景。为了样品操作，由步进马达控制可容 36 个或更多样品的旋转靶容器。质子发射激发的特征 X 射线穿过 Kapton 薄膜窗，然后撞击 Si(Li)探测器。计算机化的多沟道分析器获取并分析 X 射线谱。对于 ^{55}Fe 放射源中 ^{55}Mn 的 5.9keV X 射线，商业用 Si(Li)探测器的能量分辨率约是 140—180eV。Faraday 杯监控穿过样品的质子束。相对于离子束方向，探测器的最佳位置约为 135°，以得到好的信号/背景比。相对离子束方向，探测器 90°位置也是可以接受的。通常，应用 1—30nA 的质子束流。

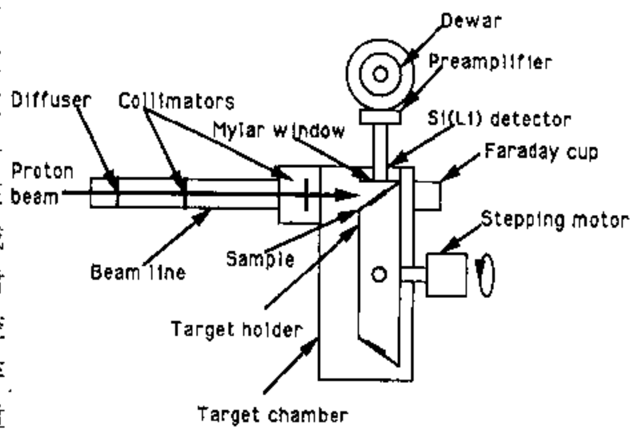


图 17-26 真空 PIXE 分析实验装置

• p. 459 •

有些样品是不能放在真空中的，例如：一些活的生物样品和大型考古学项目。可以利用实验室大气环境中，或者氦气或氮气中的外来束分析这些样品。图 17-27 是外来束 PIXE 分析的典型装置。从加速器真空中提取的质子束通过一个薄金属窗口打在样品上。离子束发射窗是由低 Z 材料、Al 膜或 Kapton 薄膜制做的，其厚度为 5—10μm。通过窗口的能量损失可以修正。由高纯石墨制做的离子束校准器可在真空中，也可在真空外。离子束流可用

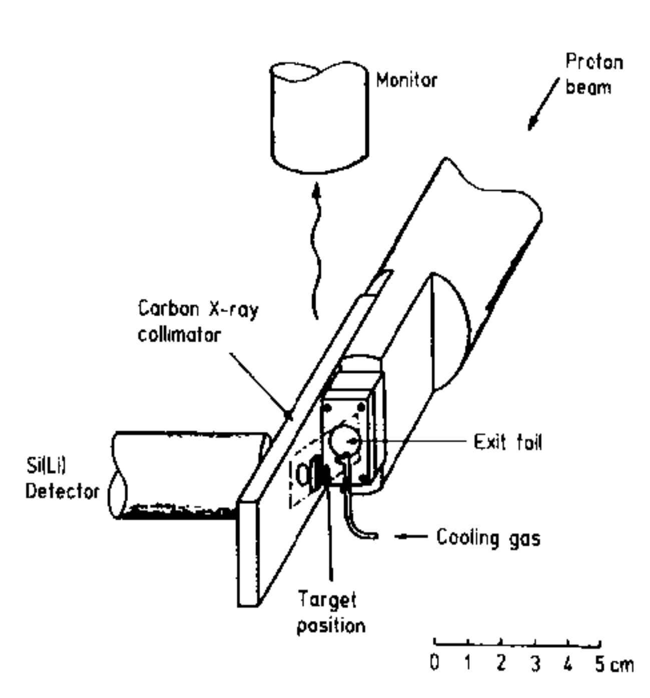


图 17-27 外来束 PIXE 分析实验装置(Hyvonen-Dabek 等，1982)

石墨 Faraday 杯探测、或者由通过硅障碍探测器窗口的散射质子监控。样品和发射窗口之间大气中的少量 Ar 和 Kr，可以由质子束激发，并发射出特征 Ar 和 Kr 的 X 射线以及从空气来的许多韧致辐射。利用流动的氦或氮的气体，可以抑制这种背景的影响(Weber 等，1980；Cookson，1972)。

• p. 460 •

各种 X 射线探测器都可以用于 PIXE 分析。Si(Li)、Ge(Li)或纯 Ge 探测器具有很高探测效率，约为 100%；活动区域范围在 10—200mm^2 之间。探测器能量分辨率(包括电子噪音)在 140eV 至 200eV 之间，它取决于活动区域的大小。原子数为 Z 的 K 层 X 射线特征元素能量约为 $Z^2 \times 0.01$keV，那么 X 射线探测的能量范围是 1 至 100keV。然而，在实际过程中，由于 L 层 X 射线对于 $Z>50$ 的重元素具有较高的活化截面，重元素分析中经常采用 L 层 X 射线探测。对于 L 层 X 射线，能量范围为 3—26keV。虽然 5mm 厚的 Si(Li)探测器的高能限相当高，但是对于 PIXE 分析，它的低能限却不能满足要求。如图 17-28 所示，具有 7.5—25μm 厚 Be 窗口的 Si(Li)探测器，探测器效率迅速下降。对于最薄的 Be 窗口，Si(Li)探测器低能限约为 1keV，符合 Na 的 K 层 X 射线(1.04keV)。最近发展的超薄窗 Si(Li)探测器和无窗探测器，可对 B (185eV)进行 X 射线探测。晶体衍射谱仪可以对轻元素进行低能 X 射线探测。在低能时，衍射谱仪的能量分辨率要明显好于 Si(Li)探测器。例如：在低于 1keV 时，拥有磷酸铵钾(KAP)晶体的晶体谱仪的能量分辨率约为 0.6%，而与 X 射线能量无关，可见图 17-29 (Folkmann，1975)。固定晶体谱仪位置只能测得一个能量；由于存在反射损失以及比例计数器所张的立体角度小(为得到更好的能量或波长分辨率)，探测效率可低达 10^{-5}。最近发展的带有位置灵活多线比例计数器的晶体谱仪，效率改善了 100 个量级(Ishii 等，1989)。对于轻元素分析、稀土元素分析和由离子激发化学效应影响的 X 射线精细结构分析等来说，这种高分辨率晶体谱仪是非常有用的。

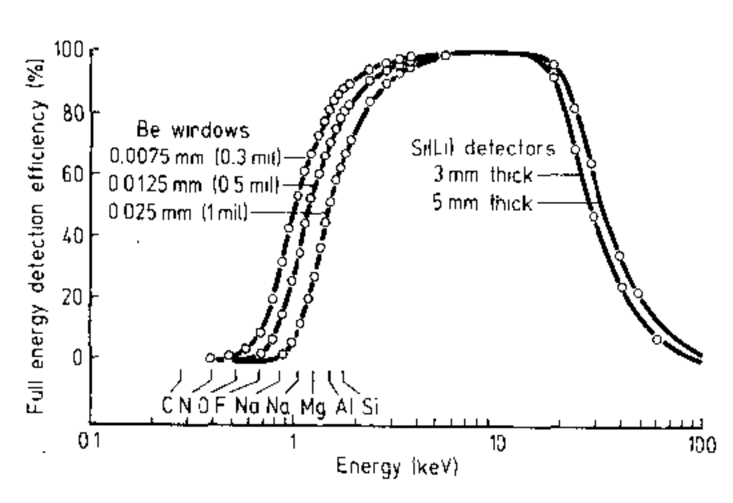


图 17-28 能量与不同窗口 Si(Li)探测器 X 射线探测效率的关系(EG&GORTEC 辐射探测手册承蒙提供。)

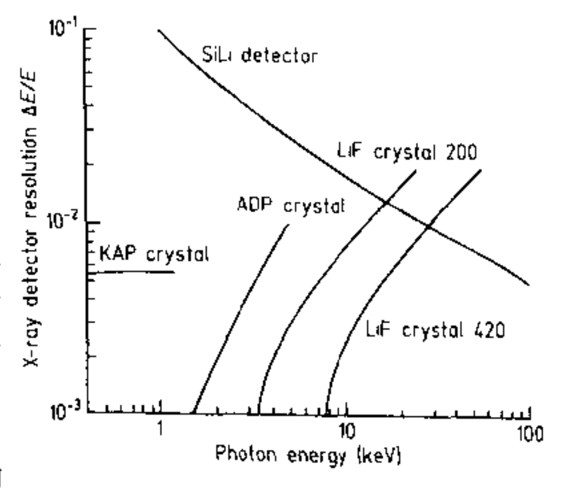


图 17-29 能量与不同晶体的晶体衍射谱仪能量分辨率的关系(Folkmann，1975)

17.4.3 实验参数和灵敏度

在测量 PIXE 的 X 射线谱中，我们寻找连续背景上 X 射线峰。假定在这个典型峰的总计数为 N_i，在这个峰的能宽内的背景计数为 N_b。为了有根据的从背景中选择谱峰，我们可以再用统计方法定义探测限度 N_i，即

$$N_i = 3\sqrt{N_b} \tag{17-28}$$

可以选择给定实验装置的不同参数(加速器、靶室、探测器和数据采集系统)，参数选择能明显影响灵敏度。应仔细考虑的参数如下：

——探测器分辨率，

——入射束能量和离子种类，

——探测器几何，

——样品基体和衬底，

——样品厚度，

——入射束流，

——吸收薄膜的选择。

· p. 461 ·

因为 N_b 与分辨率成比例，所以探测器分辨率直接影响到探测限度。PIXE 分析的最基本因素是：拥有高分辨率的探测器和低 X 射线背景靶室的正确设计。

图 17-30 是能量与 K 层和 L 层 X 射线探测的碳基体中痕量元素浓度探测限度的关系。由于相对于俄歇电子跳跃，轻元素具有低 K 层 X 射线产额，所以它的探测限度很高。通过减少入射束能量，可以改善轻元素探测限度。关于高灵敏痕量元素分析，最佳原子数随着束能的增加而增加。$Z>50$ 的元素，最佳途径是探测 L 层 X 射线而不是 K 层 X 射线，这样可以得到较好的灵敏度，如图 17-30b 所示。Z 从 12 至 92 的所有元素，可以得到 1×10^{-6}的综合灵敏度。对于多数元素分析，最佳质子束能量在 1 和 3MeV 之间。

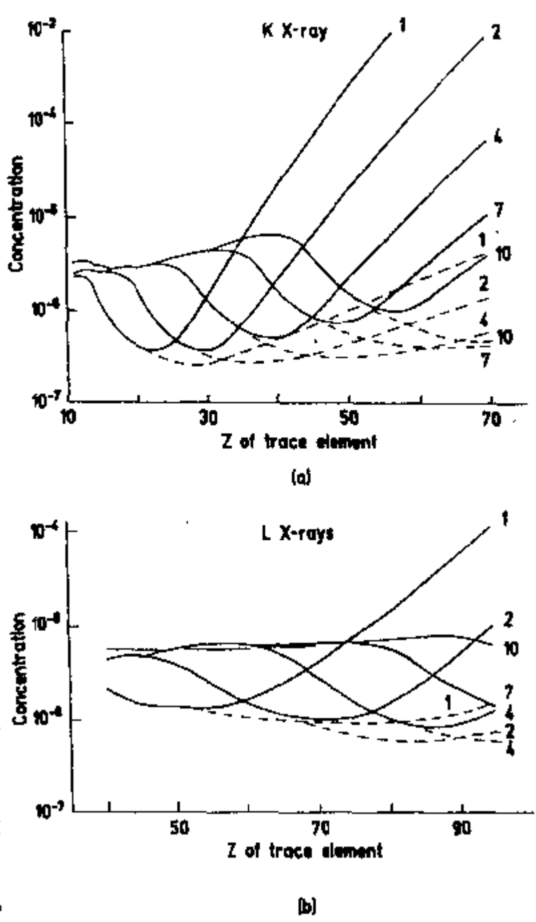


图 17-30 不同能量质子感生(a)K 层 X 射线和(b)L 层 X 射线的碳基体中痕量元素的计算浓度探测限度，能量单位为 MeV，富集质子电荷是 10μC，基质厚为 0.1mg/cm²。点划曲线表示二次电子的贡献(Folkmann，1975)

按照经验，实验室中背景角分布在 135°有最小值，所以探测器在 135°处可获得最佳灵敏度。图 17-31 给出了信号/背景的相对比值(Kaji 等，1977)。

在早期 PIXE 分析中，已研究了衬底对背景的影响。10—100μg/cm² 的纯低 Z 材料

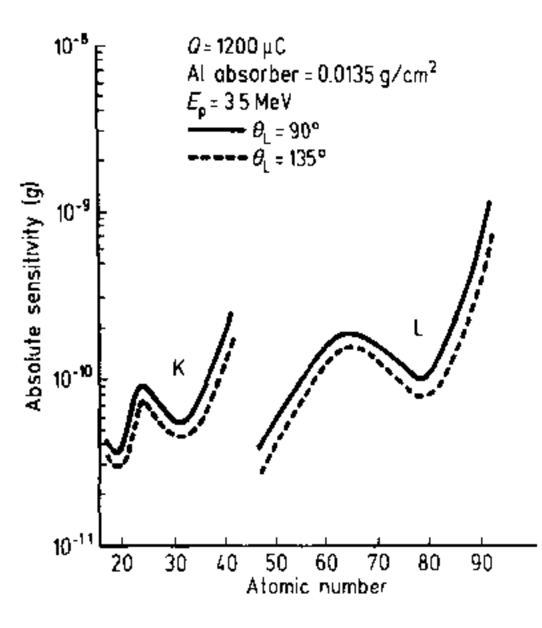


图 17-31 角度不同情况下灵敏度与原子数的关系。质子能量是 3.5MeV，质子电荷是 1000μC。衬底由带有 13.5mg/cm²Al 吸收器的 4μm Mylar 薄膜组成(Kaji 等，1977)

薄膜是最好的。通常采用的是碳和 Mylar 薄膜。

• p. 462 •

虽然特征 X 射线强度随着样品厚度的增加而增加，但是背景也随之增加。由于轫致辐射和 X 射线的自身吸收，厚样品的灵敏度相当低，会减少 10—100 个量级(Ahlberg 等，1975)。

为了改善统计结果，可以增加积累的束粒子数目来增加灵敏度。所积累的束粒子数目是谱测量时间和束流的产物。束流会受到样品加热效应的限制，常规 PIXE 分析大都采用 1—100nA 质子束。

当基体元素中发射出很强的 X 射线时，痕量元素分析的灵敏度就会降低；为了抑制强 X 射线的产生并增加痕量元素分析灵敏度，应该在探测器和样品之间放置吸收器。对于生物学样品分析，采用 Mylar 薄膜可以抑制从 C 和 O 产生的高 X 射线强度。另一种常见的技术就是采用相同或低原子数的重元素薄膜来吸收。也可以利用反射过滤方法。所以，为进一步研究，通常把吸收和反射技术相结合，在单纯几何条件下制作可以选择两个或更多 X 射线发射线的滤波器(Lurio 等，1978)。

17.4.4 谱分析和校准

典型 PIXE 谱是不同元素产生的有很多峰的复杂谱，见图 17-32(a)。为得到单个元素浓度，计算峰面积不是一件简单的事。特征 X 射线峰是叠加在连续背景上的。有时，不同元素的峰是相互重叠的。例如：原子数为 Z 的元素 K_β X 射线会与原子数为 $Z+1$ 的元素 K_α X 射线重叠。对于多元素分析，这个问题是复杂的；为 PIXE 分析，必须采用计算机方法才能解决整个谱的数据。现在，已有各种计算机修正规则用于从复杂谱中获取精确的元素浓度。计算规则应具有以下功能：

(1)通过不同模型的计算机模拟，消除背景；

(2)将谱平滑化；

(3)峰的寻找和鉴别；

(4)峰修正和消除聚集峰；

(5)峰面积和元素浓度计算。

• p. 463 •

用一个软件包可以完成所有这些工作。有许多修正规则可以采用(Watjen，1987)。

用外标或内标，PIXE 分析可以是绝对测量或是相对测量。为了校准 PIXE 分析系统，

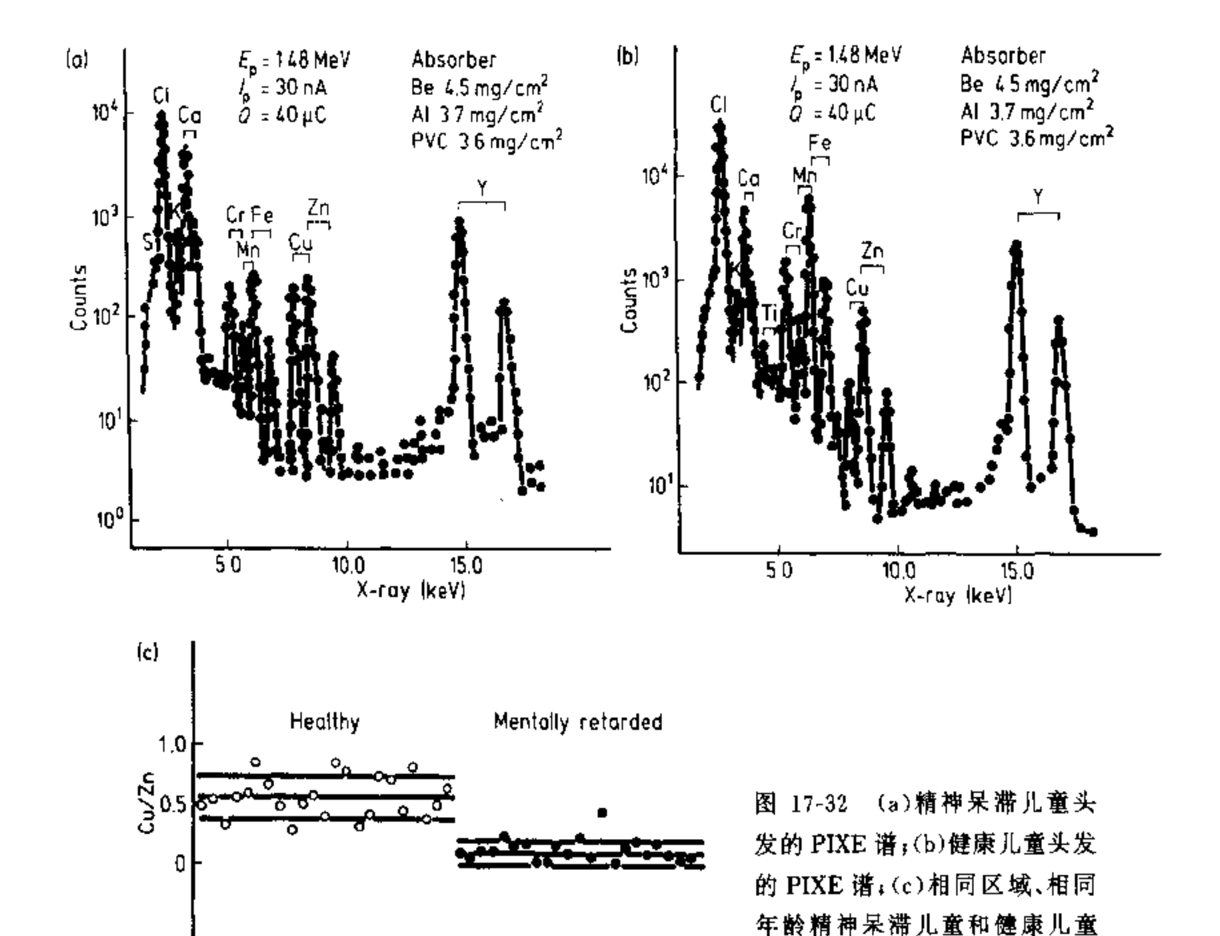


图 17-32 (a)精神呆滞儿童头发的 PIXE 谱；(b)健康儿童头发的 PIXE 谱；(c)相同区域、相同年龄精神呆滞儿童和健康儿童的头发 PIXE 分析中 Cu/Zn 比统计上的明显差异(Chen 等,1981)

必须采用绝对测量，但是对于常规分析则不需要。

17.4.4.1 绝对测量和校准

考虑最简单情况，截面 S 内强度均匀分布的质子束包围均匀薄样品。特征 X 射线产额是

$$Y = N_p M(Z)\sigma(E_p)\omega b\varepsilon N/(SA) \tag{17-29}$$

式中，Z，A 分别为元素的原子数和质量数，$\sigma(E_p)$是离化截面，ω 是 K 或 L 发光产额，b 是 K_α 或 L_α 线中出现的 K 或 L 的 X 射线比例，ε 是探测器绝对效率，N 是阿伏伽德罗常量。

在这种情况下，如果质子束只碰击在样品 S 表面，且样品是均匀的，那么 X 射线产额公式是相同的。

• p. 464 •

然后，我们把这个公式中仪器部分定义为薄靶的灵敏度

$$k(Z) = \sigma(E_p)\omega b\varepsilon N/A \tag{17-30}$$

单位面积质量为 $M_a = M(Z)/S$。

我们得到

$$Y = k(Z)N_p M_a \tag{17-31}$$

从测量产额 Y、质子数 N_p、薄靶灵敏度 $k(Z)$ 中可以得到单位面积质量 M_s。这种分析是绝对的，不需要采用任何标准。由于已确切知道 K 壳层电子离化截面误差在 5%之内，K 层 X 射线分析的总体误差要好于 10%。当 L 层 X 射线用于分析时，由于原子物理数据不足，其精确性很差。

17.4.4.2 外标的相对测量

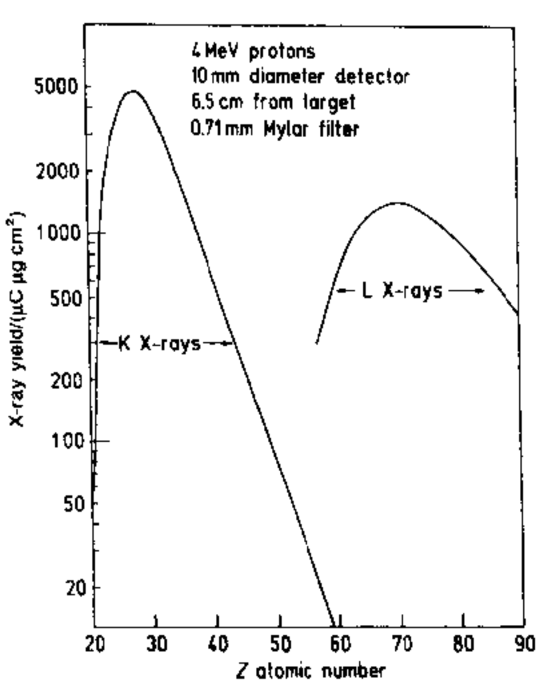


图 17-33 微标准样品的薄靶灵敏度曲线(Simms 和 Fickey，美国环保局报告)

上面这个绝对方法可以用于校准，以得到 X 射线产生的校准曲线。用系列标准样品，可以校准不同元素的 K 层或 L 层 X 射线产额。标准样品可以是真空蒸发到 Mylar 薄膜或核孔(Nuclepore)过滤器的元素或化合物。通过用微吸管吸一滴标准溶液放在薄底层上、然后让它变干也可以制备标准样品。图 17-33 是用于 PIXE 分析校准的典型 X 射线产额曲线或灵敏度曲线图。那么，当探测未知元素并已测得它的 X 射线产额时，我们可以将标准曲线与所测得的产额相比较，从而得到这种元素的单位面积质量。如果整个系统没有任何变化，不必每次重复这种校准。可以采用一个或两个标准来校核系统。如果发现有一个小差异，那么校核结果可以用于整个曲线的归一化。

17.4.4.3 内标的相对测量

当样品基体均匀分布时，就可采用内标。按内标可以完成相对测量，按外标校准处理数据。假定未知元素原子数为 Z。让所有未知元素量都注有下标 z，所有标准量都注有下标 s。那么，任何元素 Z 的质量 M_z 都可以由下式获得：

• p. 465 •

$$Y(Z)/Y(S) = M_z\sigma_z(E_p)\omega_z b_z \varepsilon_z A_z / M_s\sigma_s(E_p)\omega_s b_s \varepsilon_s A_s \qquad (17\text{-}32)$$

式中消除了束积分和几何因素(如束截面和立体角)。

17.4.4.4 背散射基准的相对测量

当样品很薄时，背散射产额可由下式确定：

$$Y_{BS} = N_p k_{BS} M \qquad (17\text{-}33)$$

式中，M 是样品质量，我们有

$$M_z/M = Y(Z)k_{BS}/Y_{BS}k(Z) = k'(Z)Y(Z)/Y_{BS} \qquad (17\text{-}34)$$

方程(17-34)中未知元素 $k'(Z)$，可以通过测量有标准元素样品的 X 射线和背散射产额而获得。

17.4.5 样品制备

不同领域(如:生物学、医学、环境科学、考古学、地质学和基础研究)有各种样品。当忽略样品中质子束能量损失和 X 射线自身吸收时,该样品可称为薄样品。否则,对于 PIXE 分析来说,就称为厚样品。判断样品厚度是否薄的估计值是低于 $1mg/cm^2$。薄样品的优点是:低背景、高灵敏度和简单数据分析(因为很少修正)。厚样品的优点是:样品制备简单、杂质少、元素损失小,但是灵敏度较低、数据分析复杂(即使采用计算机软件)。样品衬底是主要背景源,衬底选择的基本要点如下:

——良好的辐射阻力,

——良好的热、电的传导性,

——良好的机械性能,

——对酸有良好的化学稳定性,

——区域密度为 $10\mu g/cm^2$ 的良好薄膜,

——重元素中低杂质,

——低 X 射线信号。

表 17-5 中例出和比较了样品制备的一些可能衬底。

表 17-5 最常用的衬底材料特性

材料	化学式	厚度 ($\mu g/cm^2$)	辐射阻力	热/电 传导性	力学性能
铝	Al	100−200	好	好	低
碳	C	20	对于 μA 好	好	低
胶棉	$(C_{12}H_{11}O_{22}N_6)_n$	<1μm	对于 μA 好		好
透明塑胶	$(C_{12}H_{10}O_5)_n$	10−50	对于 μA 好	不好	可以
Kapton	$(C_{22}H_{10}N_2O_4)_n$	20	对于 μA 好	不好	可以
VYNS	$(C_{22}H_{33}O_2Cl_9)_n$	15	对于 μA 好	不好	可以
Mylar	$(C_{10}H_8O_4)_n$	500	对于 μA 好	不好	好
聚苯乙烯	$(C_6H_8)_n$	40	对于 μA 好	不好	可以
混合物	Poly+Al	50+100	好	好	好
微孔		500	对于 μA 好		好
核孔	$(C_{16}H_{14}O_3)_n$	1000	对于 μA 好	不好	好
	$(C_{12}H_{16}O_8)_n$	800		不好	好

在分析化学中,样品制备是很复杂的问题,在此我们不能详细讨论这个问题。我们将指出得到外标和内标的方法;表 17-6 中列出不同的样品制备技术以作参考。

表 17-6 不同样品制备技术比较

方法	领域	状态	注释	参考文献
自支撑	生物	固体	厚,无衬底	Watson 等(1974)
雾沉积	生物	液体	均质,容易	Jolly 和 White (1971)
	Enveron	固体		
低温恒温切片机	生物	均质	简单,清洁	Campbell 等(1973)
		固体	无内标	Jondt 等(1974)
冻干	生物	液体	直接,均质	Watson 等(1974)
	Enveron	固体	浓缩	Harrison 等(1975)
干燥灰化	生物	非均质	已浓缩,灵敏	Campbell (1977)
		固体	元素损失,昂贵	Gleit 等(1962)
湿蒸煮	生物	固体	灵敏	Rowe 和 Yates (1963)
		液体	可能性污染	
级联坚实器	Enveron	空气	粒子大小分类	Ahlberg 等(1978)
		气体		Shadoan 等(1982)
				Hansson 和 Nyman (1985)

为测量灵敏度曲线,必须有一套外标。最常采用的标准是 Mylar 薄膜或核孔(Nuclepore)过滤器上元素或化合物的真空蒸发薄膜。样品厚度低于 $50\mu g/cm^2$。制备标准样品的另一种方法是:用微吸管吸一小滴标准溶液放在薄膜衬底上并让它变干。然后,在正变干的溶液滴上加一点声处理卵磷脂,从而防止溶液中大晶格粒子的形成并改善样品的均匀性。第二种方法简单,由两种方法仔细制备的样品应该得到一致的结果。如果已测得 PIXE 系统灵敏度曲线,那么在以后每次 PIXE 测量中就不必再重复进行了。如果在均匀样品中增加一个内标元素,那么,由这种单一元素校准的灵敏度曲线,可以在每次测量中用作新的灵敏度曲线。

对于 PIXE 测量,样品可以是气体、液体或者固体。气体样品制备很简单;通过过滤器抽吸薄层上的残余气体。采用串级冲击器(Mitchell 和 Pilcher,1959)或加速器(Jensen 和 Nelson,1974)可确定样品的粒子尺度或时间。

液体 PIXE 样品制备也很简单。可以用吸管把它吸放在薄衬底上,并让它变干。液体可以是植物的空泡液、人类的汗、血浆、饮料、石油或任何水溶液。

固体薄膜样品有点复杂,最简单的方法是:先制得粉状固体材料,然后将它分布在底层上。表 17-7 列出了一些较为复杂的方法。因为表面粗燥度会增加吸收 X 射线,所以,对于岩石或合金的厚固体靶,必须细心地切开,然后进行适当抛光。

表 17-7　不同 ERD 比较

方法	离子	能量 (MeV)	探测深度 (μm)	深度分辨率 (Å)	灵敏度 (at. $\times10^{-6}$)	参考文献
ERD 透射	Cl	30	1	300	1	Terreault 等(1976,1977)
ERD 反射	Cl	30	1	300	10	Terreault 等(1976,1977)
ERD	He	2—3	0.5	700	10^3	Doyle 和 Peercuy(1979)
ERD	He	0.35	0.1	50—200	200	Ross 等(1984)
ERCS	He	2	1—2	200—500	1	Chu(1989)
						Chu 和 Wu(1988)
						Hofsass 等(1991)
ERD	C	3—7	0.5	150—250	10^3	Liu 等(1989)
MEDERD	Br	48	0.5—1	800	40	Whitlow(1989)
						Whitlow 等(1987)

17.4.6　应用举例

17.4.6.1* PIXE 在生物学样品中应用

一般情况，痕量元素浓度比普通元素低 10^{-5}个量级。把维持生命物体功能正常状态所需的最重要痕量元素定义为基本痕量元素。基本痕量元素的缺陷是由新陈代谢紊乱造成的。有很多痕量元素，人们还不知道它们的具体功用。在生命物体的痕量元素分析中，PIXE 多种元素分析是非常有用的工具。在灵敏度为 1×10^{-6}至 0.1×10^{-6}的单一 PIXE 谱中，可以探测到许多痕量元素的浓度。在生物学应用中，由于单一样品的“个性”，必须进行完善的统计，所以 PIXE 分析的高速性是非常重要的。

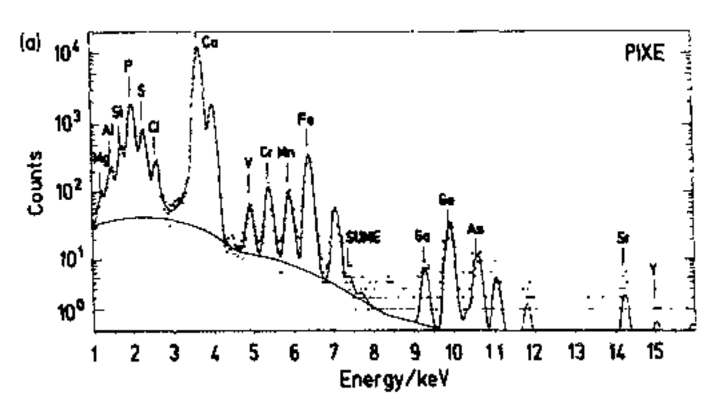
我们在这里举个痕量元素分析的例子：精神呆滞儿童头发的分析(Chen 等，1981)。采用 PIXE 方法，分析 22 个 10 岁左右的精神呆滞儿童的头发和 23 个同样年龄的健康儿童的头发。这些用于 PIXE 的分析样品是通过在氧 RF 血浆中低温灰化而制备的(Gleit 等，1962)。图 17-32(a)，(b)是两组儿童头发典型的 PIXE 谱。图 17-32(c)中反映了铜/锌比统计上的明显差异。从图中也可以观察到 Fe 和其它痕量元素的浓度差异。

17.4.6.2　大气中浮游尘分析

在美国和欧洲，已经建立了很多空气污染采样和测量的大型网络。所测量样品的数量之大令人吃惊。例如：全美国家公园服务观察监控项目每年要测量 30 000 个样品。PIXE 分析的高速性是其它分析技术无法抗衡的。PIXE 的多种元素分析能力使得它成为浮游尘分析的理想技术，现在，浮游尘测量是 PIXE 分析最大的应用领域。PIXE 分析的时间分辨和粒子分辨采样产生了大量信息。结合 NRA 或弹性散射方法，PIXE 分析几乎可以提供各种元素的信息。我们将不讨论各种样品和采样方法的详细情况。对这方面感兴趣的读者可以查阅一些有关文章：Cahill 等(1977)关于堆积滤器装置的工作、Mitchell 和 Pilcher

(1959)关于瀑布冲击器的工作、Jensen 和 Nelsen(1974)关于加速器的工作。文献中还有一些先进的、计算机化的样品(Hansson 和 Nyman,1985)。

· p. 468 ·



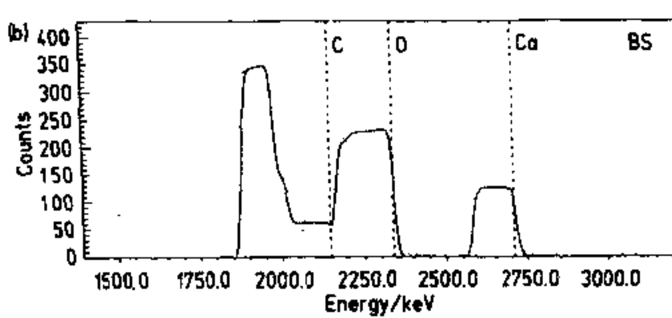


图 17-34 采用 3MeV 质子微束,飞灰粒子中心点的(a)PIXE 谱和(b)质子背散射谱(Jaksic 等,1991)

浮游尘样品很薄,所以对质子能量损失或 X 射线衰减只需非常小的修正,PIXE 分析也非常简单。浮游尘样品精确度可以达到 8%(Cahill 等,1987a,b)。最近 PIXE 发展的趋势是:一方面,通过采用超薄窗甚至无窗的 Si(Li)探测器来扩大轻元素的探测限度:另一方面,通过采用与其它离子束分析方法相结合来补充轻元素的分析,这些方法包括:质子向前散射(Cahill 等,1987a,b)、质子背散射(Svendsen 等,1981;Jaksic 等,1991)和 NRA(Braga Marcazzan 等,1987;Wu 等,1990)。图 17-34 是一个非常好的例子,它反映了飞灰粒子中的痕量元素分析。用 3MeV 质子微束对单一材料表面作扫描 PIXE 分析或点分析。带有 8μmBe 窗口和 0.8mm 的穿孔有机玻璃过滤器(有 20 多个直径为 0.5μm 的辐射状放置孔)的 Si(Li)探测器用于 X 射线的探测。采用这种过滤器,经过充分统计可以探测到所有主要、次要以及痕量元素的 X 射线谱峰,而且没有出现聚集峰。

PIXE 分析结果如图 17-34(a)所示;碳和氧分析中探测的质子背散射结果如图 17-34(b)所示。在这种情况下,由于核相互反应和许多共振的存在,质子散射截面和反应截面是不精确的。必须仔细计算截面的元素含量。

· p. 469 ·

17.4.6.3 外来束 PIXE

外来束 PIXE 分析表明了这种技术具有的独特潜力。在微分析中采用电子束这是独一无二的(因为电子散射范围很小)。有些特殊类型样品需要在真空室之外进行痕量元素分析:第一类是生命生物样品或者是一些必须保湿(以保持元素原有浓度)的生物样品,第二类是大型考古品或艺术品,第三类是很少制备的液体样品。起初,在非真空条件下进行分析会引起一些问题。而事实上,采用外来束 PIXE 分析是有其优点的。第一点,因为在大气压力下气体中离化路径很短,所以绝缘样品没有带电问题。第二点,周围气体较高的热传导性适当减小了离子束加热问题,从而使更多离子束获得了较好的统计结果。第三点,

也是最重要的一点，生物或其它样品中易挥发元素的损失可以控制在最小程度。对于质子束，主要困难是出口窗。大多数采用的出口窗是金属化的Kapton或Mylar薄膜；这种薄膜有着良好的热阻和辐射阻力并足以抵抗大气压力。覆盖有5－20μm Mylar薄膜的铝具有很低的背景轫致辐射和γ辐射背景。外来束PIXE分析采用两种不同类型的实验装置：一种是充有氦气或氮气的室或包；另一种是实验室大气中PIXE分析。因为具有良好的热传导性、低质子能量损失和较低的轫致辐射背景，充有氦气的室或包更受人们青睐。由于具有简单性，广泛采用的是实验大气中的PIXE分析。在外来束PIXE中，可以采用内标或外标。探测限度受到周围气体或大气中轫致辐射和γ辐射的限制。由于上述原因，样品(一般)采用大束流，这样探测限度就不会比真空中PIXE分析差。

17.5 弹性反冲探测(ERD)

17.5.1 RBS局限性

尽管在轻基体中重元素分析已广泛采用标准卢瑟福背散射谱法(RBS)，但是它在重元素基体中探测轻元素方面受到低灵敏度的严重限制。这是因为轻元素卢瑟福截面小而且轻元素信号附加在重元素信号的平台上。例如，在采用2MeV α粒子的YBCO高温超导体RBS谱中，O的背散射信号比Ba的低6%。RBS和PIXE这两种方法都不适合轻元素分析。同位素特殊核反应分析对轻元素分析具有高灵敏度和高深度分辨率。对轻元素分析另一种离子束技术就是弹性反冲探测(ERD)(Green等，1986；Mills等，1984)，它有类似于核反应分析的高深度分辨率和良好灵敏度。在材料研究中对轻元素分析的需求和用于分析目的的小型加速器发展的促进下，在最近10年里ERD技术终于达到了成熟。现在，弹性反冲探测已成为用于轻元素分析和深度剖面分析的完善技术。很多ERD实验已经成功地完成。按照入射离子束条件它们可以分成三类：第一类是在大型加速器上采用20－50MeV重离子的ERD，它有良好的深度分辨率300Å、探测深度1μm、灵敏度1 at.×10^{-6}。第二类是氢剖面分析采用的几个MeV He或D的ERD。它有探测深度0.5μm、差的深度分辨率700Å、低灵敏度1000 at.×10^{-6}。第三类是带有几个MeV小型加速器中多电荷离子的ERD。它有良好的深度分辨率200Å、探测深度5000－8000Å、灵敏度1000at.×10^{-6}。

· p.470 ·

17.5.2 ERD原理

弹性反冲探测，即RBS，是根据靶核入射离子弹性散射的原理。运动学遵循能量和动量的守恒。在RBS中，探测粒子是背散射入射离子；但在ERD中，探测粒子是由入射重离子束在靶中产生的向前反冲的轻原子核，可见图17-35。入射离子束能用E_0表示，则反冲粒子能量为

$$E_2 = \Lambda E_0 \quad (17\text{-}35)$$

其中

$$\Lambda = 4M_1M_2\cos^2\phi/(M_1 + M_2)^2$$

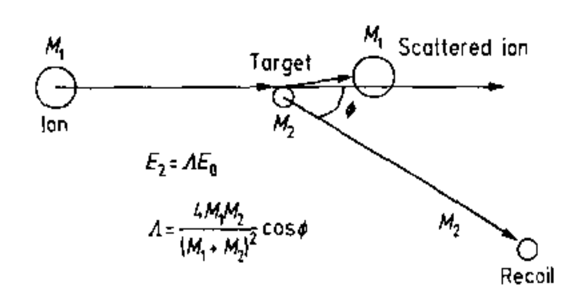


图 17-35 轻元素的弹性反冲探测示意图

式中，M_1，M_2 分别为入射离子和反冲原子的质量，ϕ 是反冲粒子方向与入射方向的夹角。图 17-36 是 Λ 值与 ϕ 和质量比 M_1/M_2 的关系。虽然在 $M_1/M_2=1$ 处有最大值；但是在这种情况中，散射离子与反冲原子的能量相同，所以不能鉴别它们。这种特殊情况仅用于重合测量(Cohen 等，1972)。在大多数情况下，入射离子要比反冲原子重 3 至 20 倍。那么，可以很容易地吸收散射离子或者把它同反冲原子信号区分开。Λ 因子仍是 0.3—0.7，这样反冲粒子探测具有良好的分辨率。

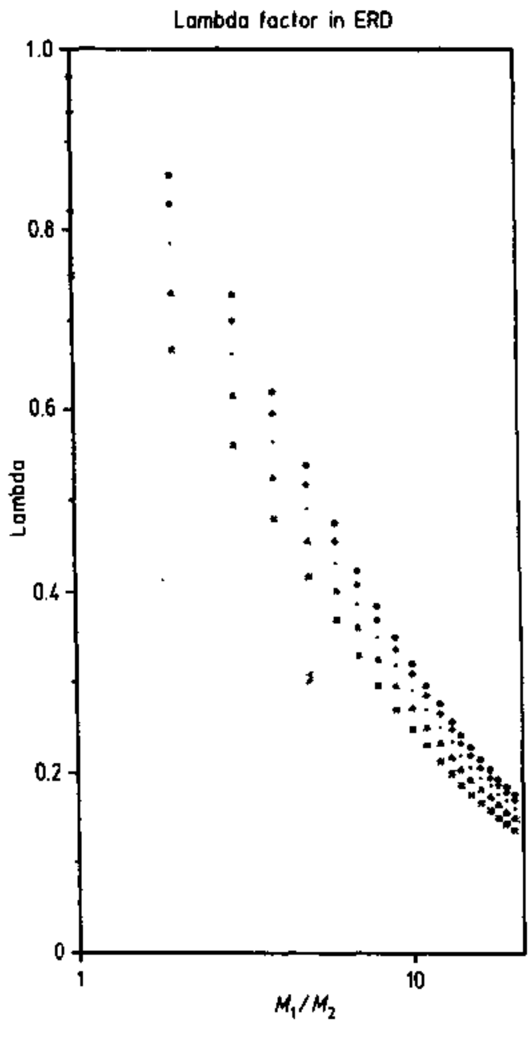


图 17-36 反冲因子 Λ 对 $\phi=5°,10°,15°,20°,25°$，(从上至下)以及 M_1/M_2 的关系

• p. 471 •

由于入射离子冲击深度 x 处之前的能量损失和反冲原子从 x 处到探测器间的能量损失，所以采用反冲能谱进行轻元素深度剖面分析是可能的。图 17-37 是样品表面弹性的反冲示意图。在 x 处，入射离子能量损失是：$E_i=S_ix/\sin\alpha$，式中 α 是入射离子方向与样品表面的夹角。在该点处，反冲能量为：$\Lambda[E_0-S_ix/\sin\alpha]$。样品表面外 x 处的反冲粒子能量损失为：$S_0x/\sin(\phi-\alpha)$。那么探测反冲粒子的最终能量是

$$E_2=\Lambda E_0-\{S\}x$$

$$\{S\}=\Lambda[S_i/\sin\alpha+S_0/\sin(\phi-\alpha)] \tag{17-36}$$

式中，$\{S\}$ 是 ERD 有效能量损失因子。

为了吸收重粒子，如果在探测器前放置薄膜，那么薄膜中所探测粒子的能量损失应该为：$\delta E(S_2)$。最终探测能量是：$E_f=E_2-\delta E(S_2)$。对于 TOF 探测器，(见 17.5.4 节)这个能量忽略不计。从这个方程看，可以明确确定探测反冲能量 E_2 与深度尺度 x 之间的关系。那么反冲能谱，即反冲产额与能量的关系图，可以转化成深度剖面图，即所探测粒子浓度与深度的关系图。在给定深度 x 处，如果散射截面为 $\sigma(E_0,\alpha,\theta)$，反冲产额为 $Y(E_f)$，那么，核浓度 N_x 可用下式表示：

$$N_x=Y(E_f)\cos\phi S_d/[\Phi_i\sigma(E_0',\phi,\alpha)\Omega dE] \tag{17-37}$$

式中，Φ_i 是入射离子总数，Ω 是探测器对应的立体角，E_0' 是即将碰撞前入射离子能量。S_d 是吸收薄膜中反冲有效阻止截面，Doyle 和 Peercuy(1979)把它定义为

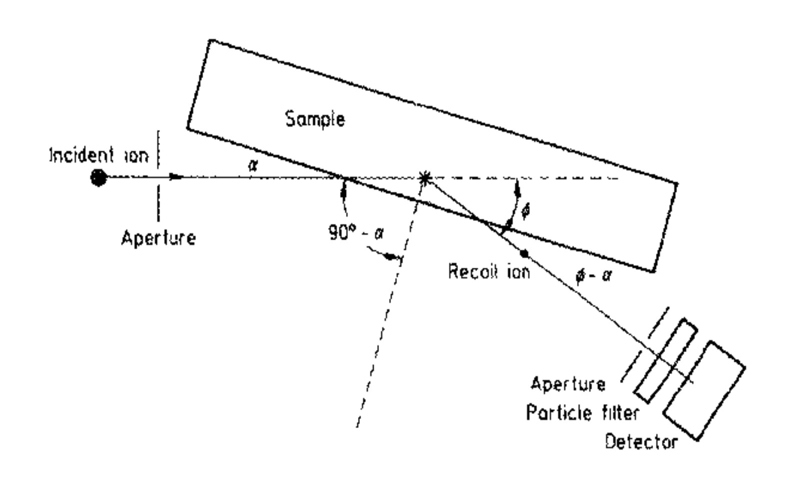


图 17-37　样品表面弹性反冲与 ERD 分析的典型实验装置示意图

$$S_d = R\langle S \rangle \tag{17-38}$$

式中 R 是薄膜两面的阻止本领比。当深度 x 很小时，上述方程中的阻止本领和截面可以假定为常数。实际上，对于厚样品这些量是变化的，而且数据分析更加复杂。数据分析步骤可以在 Soyle 和 Brice(1988)的有关文献中查找。

• p. 472 •

深度分辨率是两个最近薄膜之间的差值 δx，根据反冲能谱的能量分辨率，可以确定 δx；$\delta x = \delta E_t / \langle S \rangle$；式中 δE_t 是总能量分辨率，它由下列因素组成：

——探测器能量分辨率，

——几何因素：探测器所张立体角和入射束角分布($d\theta$ 和 $d\alpha$)，

——样品和吸收薄膜中入射离子、反冲粒子的能量散失，

——多重散射和侧向散射，

——入射束能量稳定性。

为了获得满意的结果，必须选择好有关参数，如：入射离于质量、束能、几何形状(ϕ,α)和吸收薄膜厚度等。所有这些参数都将影响到深度分辨率、探测深度和灵敏度。对已给定样品，实验参数的最优化可以得到满意的深度分辨率、探测深度和灵敏度。实验参数的最优化可以在有关文献中查找(Nogata 等，1985；Turos 和 Mayer，1984；Ren 等，1990)。

17.5.3　实验装置和最优化

图 17-37 是典型 ERD 的实验装置示意图。当把离子束角分布校准降低到小于 0.01 度时，加速器就产生能量为 MeV 或几百 keV 的入射离子束。离子束以相对样品表面的夹角 α 撞击在靶的一小点上。所探测的反冲粒子与样品表面成($\phi-\alpha$)角。在典型的 ERD 测量中，探测器所张的立体角约为 10^{-3}sr.，而弹性反冲重合谱分析则例外，立体角可以增加到约 1sr(见 17.5.5 节或 Hofsass 等，1990，1991)。ERD 测量的关键是探测中的粒子鉴别技术、最佳实验参数的选择和数据分析技术。我们将更详细地阐述粒于鉴别和背景分离技术。关于数据分析技术细节，读者可在有关文献中查找(Doyle 和 Brice，1988；Hofsass 等，1991；Ren 等，1990)。

17.5.4 粒子鉴别和背景分离

• p.473 •

在 ERD 测量中，我们可探测到某小角 ϕ 处的反冲离子。很多散射入射重离子和一些较重的反冲粒子也撞击探测器。必须把轻反冲粒子从这个重"背景"中分开，能谱必须用良好分辨率进行分析。下面是 ERD 测量中最常采用的粒子鉴别方法：

(1) 探测器前放置吸收薄膜以作为重粒子过滤器(Norscher 等，1983)。由于重粒子有较大的阻止本领，探测器前用简单薄膜就可以把它们吸收。虽然轻反冲粒子也失去了部分能量，但是仍能以良好的分辨率测量能谱。那么，反冲测量就很简单了。吸收薄膜的最佳厚度就等于或略小于薄膜材料中重粒子的范围。这时反冲粒子能量损失达到最小，并且能量歧离也较低。这种方法非常简单；但是，由于吸收薄膜中的能量损失和能量歧离，就会降低它的探测深度和深度分辨率。

(2) 飞行时间(TOF)系统可以用于粒子鉴别。在有些实验室中，已经把飞行时间质谱分析用于 ERD 中(Moreau 等，1983；Whitlow 等，1989)。在 TOF 质谱仪中，粒子移动某一距离 L 所需的时间间隔为 t。那么按照经典近似方法，如果粒子能量已知，可以由下式确定粒子质量 M：

$$M = 2Ev^{-2} = 2Et^2/L^2 \tag{17-39}$$

当质量数给定和 L 固定时：Et^2 是个常数。对选定的 Et^2 窗口，可以分析元素 M 的能谱。那么，能量分布可以变换为元素的深度分布。

实际上，从放射粒子路径上的两个探测器可以得到起始信号和停止信号。用于起始信号的探测器是沟道板片电子倍增器和超薄碳膜的组合。当粒子穿过薄碳膜时，会发射出二次电子并且沟道板片阴极会收集这些二次电子。把沟道板片的放大信号供给时间-电压变换器，以作为时间间隔测量的起始信号。用于停止信号的探测器可以是用薄碳膜和沟道板片的类似探测器，也可以是 Si 障碍探测器或者快速闪烁探测器。这两种探测器之间距离为 0.5—1.0m，以作为飞行时间长度。那么，从多沟道分析器的脉冲电压中，可以测得这两个探测器信号之间的时间间隔。当第二个探测器是 Si 障碍探测器时，能够记录能谱，并通过方程(17-39)得到质量分离(Whitlow，1989)。

(3) 静电和磁分析器也能用于 ERD 分析(Moller 等，1971)。这些分析器相当昂贵，有关测量也相当费时。

(4) 为鉴别轻反冲粒子和背景抑制，许多课题组已经采用了重合技术(Cohen 等，1972；Klein，1986)。Chu 和 Wu(1988)发展了一种新型重合技术，它的灵敏度比传统 ERD 高 10^3 个量级，将在本节结束时给予描述。

• p.474 •

17.5.5 应用举例

17.5.5.1 30 MeV 氯离子的轻元素剖面分析

1976 年首次出现了采用重离子束对轻元素的 ERD 分析(Terreault 等，1976，1977；L'Eucyler 等，1976)。用 30 MeV Cl_2^+ 离子撞击靶，该靶是由 0.714mg/cm²±5%的铜薄膜组成的。它在 1.065keV 时注入 2.5×10^{16}He/cm²。在铜膜两个表面上盖有蒸发的 LiOH 薄

膜。离子束撞击在传输几何图形中的薄靶上，并在与离子束入射方向成0°角的向前方向探测反冲粒子。图17-38是反冲粒子能谱。图中清晰地分开了正、反表面的H，^{6}Li和^{7}Li，并也探测到C，O和注入He的峰。通过每个分离峰和能量损失，就可以从这个简单几何图形中计算出深度剖面。正如作者们指出的，该技术具有以下优点：

(1) 由于在30MeV时，正面Cl-He碰撞有约为10^{-24}cm^2/s的大卢瑟福截面，所以该技术灵敏度高。由于入射离子非常大的质量数(35)，截面几乎与靶质量数无关：

$$\sigma = (Z_1^2 Z_2^2 / E_{lab}^2) \cdot [(M_1 + M_2)/M_2]^2 \propto Z_1^4/E_{lab}^2 \qquad (17\text{-}40)$$

这就是可以获得约1at.$\times 10^{-6}$灵敏度的原因；它是轻元素剖面分析中MeV几十个重离子的主要优点。

(2) 入射束阻止本领提供了很好的深度分辨率，约为300Å。

(3) 由于$\theta=0°$处探测器立体角的能量伸展度低，所以就允许增大探测器立体角，并进一步增加灵敏度。

这种方法的主要局限是广大用户不可接受的高能量范围。

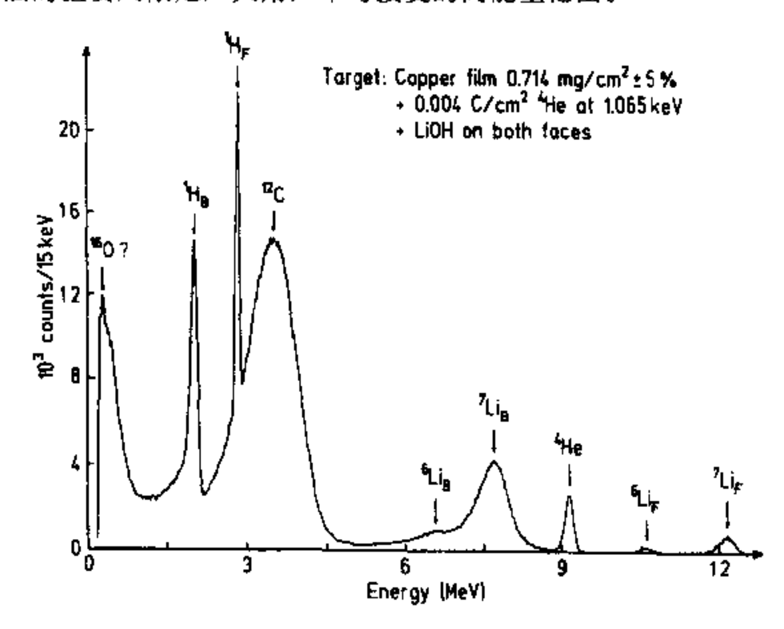


图17-38 采用30MeV氯离子束，向前方向的样品反冲粒子能谱。对于正、反表面的反冲粒子，分别用角标F和B表示相关元素的谱峰(Terreault，1977)

• p. 475 •

17.5.5.2 MeV多电荷离子小型加速器的氢剖面分析

在很多离子束实验室和旧式核物理实验室中，一般都能接受几个MV的小型加速器。典型的机器是2.5MV Van de Graff和2×1.7MV串式加速器。如果选择合适的离子源，可以容易地提取10 MeV的多电荷离子，其束流强度对ERD测量足够用。Liu等分别采用达7至10MeV的C和F离子束测定无定形硅中的氢剖面(Liu等，1987，1989)。当离子电荷状态达+4和+5时，在2×1.7MV小型串式加速器中可以获得C和F的多电荷离子，达7和10MeV的C或F离子束，分别以相对样品表面α角度撞击靶。在相对入射束

方向θ角处，探测反冲粒子。散射C离子和反冲重离子用5μm厚的铝膜吸收。样品是注入氢的无定形硅，能量为25keV、注入剂量为$5\times10^{16}/cm^2$。图17-39是由反冲能谱推出的氢深度剖面；并与共振能量6.4MeV处共振核反应$H(^{19}F,\alpha,\gamma)^{15}N$的相同样品的剖面作了比较。对于探针深度为1000－5000Å的3－7MeV C离子，可以得到150－250Å的深度分辨率。用相同的深度分辨率，从能量达10MeV的F离子中可以得到较大的探针深度，可达8000Å。灵敏度是0.1at.%。计算机模拟实验参数的最优化表明，参数选择要注意以下几点：

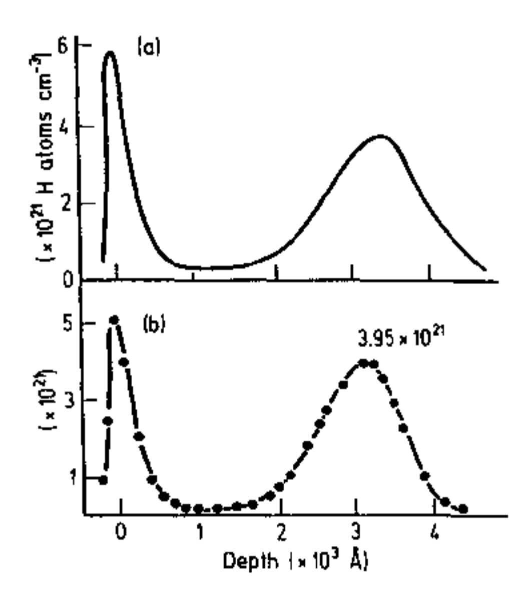


图17-39 (a) 4.2MeVC^{2+}离子用ERD得到的无定形硅膜中的氢深度剖面分析，与(b)在6.4MeV时用$H(^{19}F,\alpha,\gamma)^{15}N$共振核反应得到的剖面分析相比较(Liu等，1989)

(1) 深度分辨率δx和最大探针深度X_{max}完全取决于E_1，α和ϕ。

(2) 在$\phi=20°$角处，可以得到最佳δx和X_{max}。

(3) 在10°到17°之间的角α，可以得到较好的δx和X_{max}。

关于计算机模拟最优化可以查阅有关文献(Ren等，1990)。

· p.476 ·

17.5.5.3 粒子能量色散ERD

该技术基本思想是：采用粒子鉴别的计数望远镜，分别测量不同的反冲能量，以确定轻元素或中等元素的深度剖面。虽然，30多年来，核物理中采用了不同的粒子鉴别计数望远镜或光谱仪，但是在离子束分析中却很少应用。粒子鉴别望远镜根据粒子原子数Z或质量数M来鉴别粒子。那么，分析不同粒子的能谱就可以得到每种粒子的深度信息。这种双重参数粒子-能量色散技术可以分为两类：质量-能量色散ERD和原子-能量色散ERD。许多课题组(Groloou等，1983；Thomas等，1986；Gujrath等，1987；Hounayer等，1987；Jiang等，1989；Whitlow等，1987，1988，1989；Ingemarsson等，1989；Seiberling，1987；Behrooz等，1987；Petrascea等，1984；Moore等，1975)开发了粒子-能量色散ERD技术。这里我们将介绍由Whitlow等人开发的质量和能量色散反冲谱分析。图17-40是实验装置。从5.3MV串式加速器来的48MeV$^{81}Br^{+8}$离子束撞击在样品上；为调正入射角，样品装在双轴测角计上。计数望远镜位于与离子束线成45°处。计数望远镜是由时间飞行质谱仪和用于能量测量的硅障碍探测器组合而成的，它装在约一米长的真空漂流管中。在不同实验中，时间飞行的长度是0.54m和0.73m。两个碳膜时间探测器T_1和T_2分别放在飞行的起始点和终止点，从而得到起始信号和停止信号。探测器的时间分辨率约为200ps。在时间探测器10μg/cm²碳膜中，13MeV氧反冲粒子能量损失是92keV。用于能量测量的硅障碍探测器放在T_2时间探测器之后。探测器立体角是7×10^{-5}sr.，比弹性反冲重合谱分析低10^4个量级(将在下小节中讨论)。

图17-41表示了质量能量色散反冲谱分析的典型应用。样品是离子束合成的氮化氧

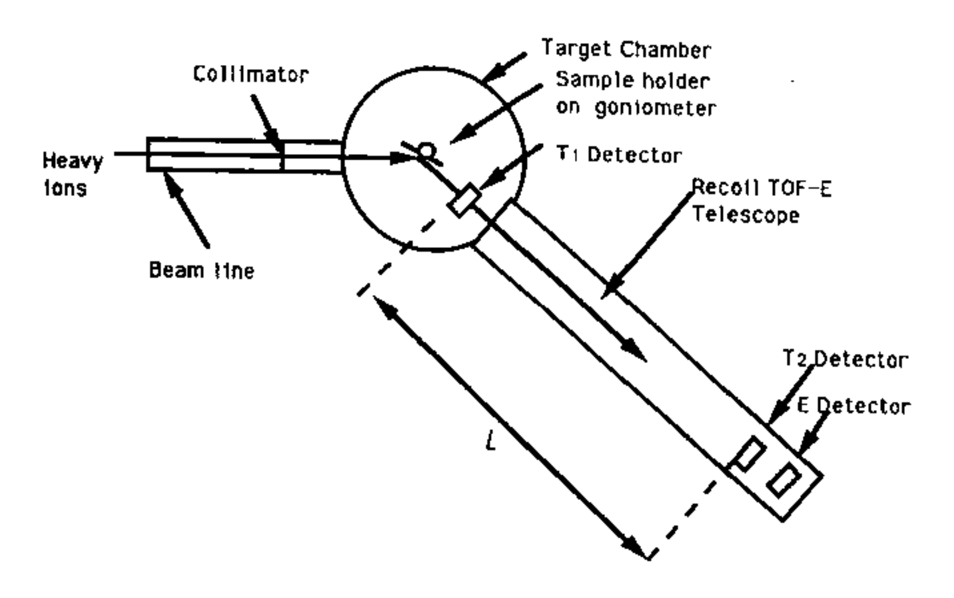


图 17-40　质量和能量色散反冲谱分析实验装置

结构，它是这样形成的：在 600℃高温下把 $1\times10^{17}N^+/cm^2$ 注入(100)硅膜，接着注入 $1.8\times10^{18}O^+/cm^2$ 的氧离子，然后在 1300℃退火 5h。从三维质量-能量谱中可以直接读到每个元素的深度分布，见图 17-41。对于深度为 0.1－0.2μm 的硅中氮，该方法的灵敏度估计为 0.04at.%。对于深度为 5000Å 的 GaAlAs 中 Al，深度分辨率可能是 800Å FWHM；用 45MeV Br 离子作为入射束，可以获得约 1μm 的探测深度。这种元素剖面分析技术可以用于轻元素和中等重元素(质量范围为 10－80amu)的深度剖面分析。当反冲粒子质量 M＜28amu 时，质量分辨率要好于 1amu。这在 ERD 分析中是一个重大的进展；ERD 是具有类似形式和信息的 RBS 补充分析技术。

· p. 477 ·

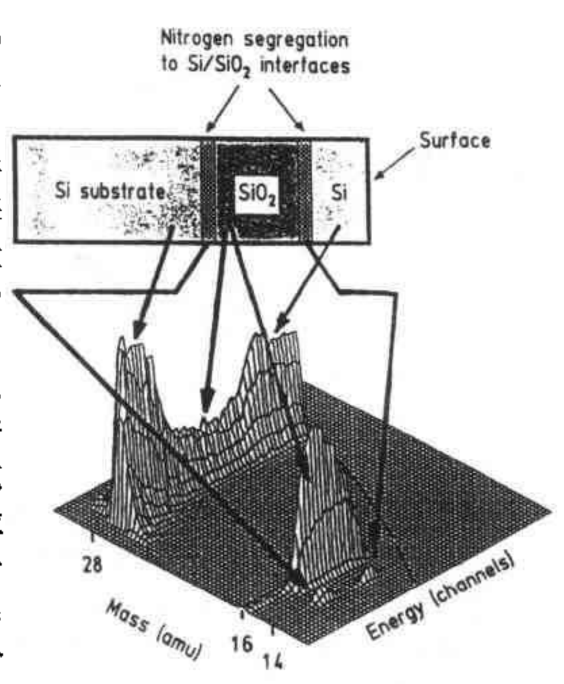


图 17-41　采用质量能量色散反冲谱分析计、得到的离子束合成氮化氧结构中各种质量能量基体的立体视图(Whitlav，1989)

表 17-6 中比较了不同离子束和不同实验组合的 ERD。对某种 ERD 分析感兴趣的读者，可在有关文献中查找实验的细节。

17.5.6　弹性反冲重合谱分析(ERCS)

这种方法仅适用于下面情况：如果样品是自给型薄膜，可以同时测量背散射粒子和反冲粒子。许多课题组试图在轻元素及剖面分析的 ERD 中采用重合技术(Cohen 等，1972；Klein，1986)。然而，在所有这些测量中，重合技术主要用于背景抑制；并应用小的探测器

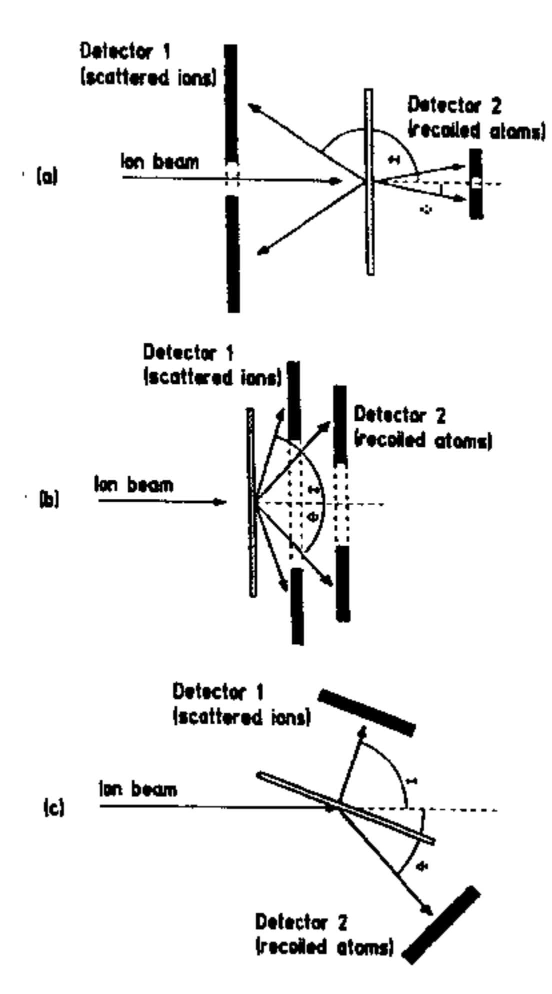


图 17-42 弹性反冲重合谱仪(ERCS)实验装置组合(Hofsass,1991)

立体角。Chu 和 Wu(1988)首先提出轻元素深度剖面分析的弹性反冲重合谱分析,并采用大探测器立体角对散射粒子和反冲粒子进行能量分析(Chu,1989)。该方法的基础是弹性散射粒子和反冲粒子的运动学关系。根据能量和动量守恒定律,如果已知反冲能量和反冲角,那么就可确定有关散射离子的能量和角度。如果我们在二维图像中标绘各种重合事件,那么质量数 M 的原子核中的各种散射事件就组成一个岛。不同质量数的不同靶核中的散射事件与三维图中的不同岛有关,这样粒子鉴别问题就解决了。通过每个能量对(E_1,E_2)与靶材料深度的关系,可以得到深度信息。因为能量对确定了反冲原子质量数和散射发生的深度,所以就不再需要采用限制立体角来确定散射和反冲角。由于接受大立体角,该技术灵敏度增加了 2－3 个量级。因此,在自给型薄膜样品中,ERCS 可以对不同轻元素同时进行深度剖面分析。在下段叙述了实验细节。

· p. 478 ·

样品必须是不超过 2μm 厚的自给型薄膜。入射^{4}He 离子能量至少应是 2MeV(可以达到 10MeV)。用 0.5－1nA 束流把 2MeV ^{4}He 离子束校准到约 1mm^2。图 17-42 是向前散射/向前反冲实验装置的组合。采用两个活动区域为 25mm^2 和 100nm^2 的 Si 表面障碍探测器。为把两个能量信号记录到三维图像中,当在 64×64 个沟道或 128×64 个沟道的基体中收集数据时,采用内部重合双重参数多沟道分析器。时间重合窗口是 2μs。图 17-43 是聚碳酸酯薄膜和硅薄膜的 ERCS 谱。关于通过能谱推导深度剖面的数据分析程度,可在 Chu 和 Wu(1988)和 Hofsass 等人(1990,1991)的有关文献中查找。

ERCS 已经应用于多种元素的同时剖面分析。ERCS 的缺点是:样品必须是自给型薄膜,并且样品要有几 μm 厚及良好的均匀厚度。这个概念也适用于热中子感生反应分析,它有两种带电粒子反应产物且发射方向相反。最近,采用^{6}Li(n,α)^{3}H 反应对注入^{6}Li 的铝膜的剖面分析,就是这种中子深度剖面分析重合技术(Parikh 等,1990)。虽然上述实验中的深度分辨率约为 500Å,但是对于 1－2μm 的厚度它可以改善到 200Å。由于灵敏度增加,这种技术可以采用低束流和低剂量,以减少对样品的辐射损伤。

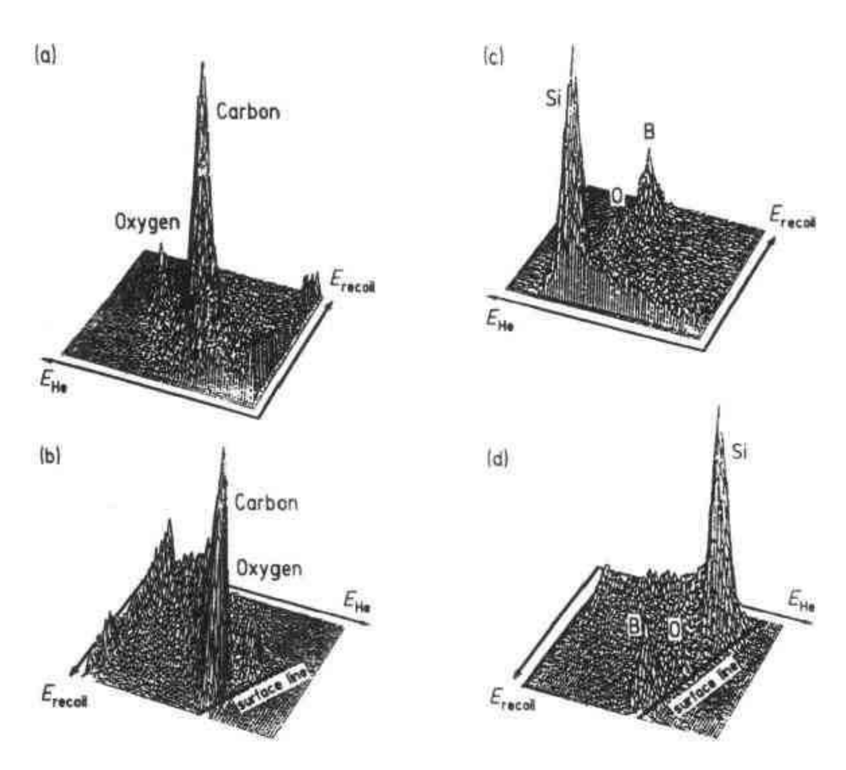


图 17-43 聚碳酸酯(a,b)和薄硅晶体(c,d)的 ERCS 谱。图中的重合计数是散射$^{4}He^{-}$离子和反冲轻元素的能量函数。b 和 d 标出了反冲 O,C,B 和 Si 的显著峰;a 和 c 分别是与 b 和 d 对应的相同的谱,为表现"反面线"而旋转了 180°(Hofsass,1991)

17.6 离子沟道效应分析

17.6.1 引言

在前面各节考虑的所有情况中,所研究的样品都假设为无定形形式或者晶体形式;然而入射离子束方向却是任意的,即,既不沿任何晶体轴方向也不沿任何晶体平面方向。对于单晶体样品,当入射束从任意方向转变成沿该样品轴方向或平面方向时,粒子运动出现惊人变化。粒子间开沟道上的原子列或原子平面控制着入射粒子方向。所控制粒子在原子列上(或原子平面上)只会遇到原子的小角度散射。换句话说,对于所控制粒子(常称为沟道粒子),发生碰撞事件的几率(如卢瑟福背散射、核反应或主原子 X 射线激发),与入射粒子沿随机方向(随机粒子)时相比是大幅度下降。这种现象称为沟道效应。本节将进行详细讨论。

• p. 479 •

Wehner 第一个指出了溅射时观察到的沟道效应(1955)。然而,到了 60 年代初,才进行了引发大量研究沟道效应的关键实验。Davies 等(1960)、Davies 和 Sims(1961)在金属低能离子分布区域观察到了突出长"尾"。在计算机模拟时,Robinson 和 Oen(1963)发现沿轴向入射的离子范围要比沿随机方向入射的离子范围大的多。Lindhard(1965)建立了沟道效应的理论分析描述,称为连续模型,并已成功地用来解释实验观察到的现象。计算机模拟是研究沟道效应的另一种重要理论工具(Barrett,1971),多数情况下,计算结果非常接

近实验值。

若要进一步了解，读者可直接查阅在以下文献：Lindhard(1965)，Andersen(1967)，Gemmell(1974)和 Feldman 等(1982)。

• p. 480 •

17.6.2 原理

17.6.2.1 沟道粒子轨迹和通量峰

如上所述，当离子束沿单晶体靶轴向入射时，沟道粒子只会遇到小角度散射。因为当沟道粒子接近原子列主原子时，它必然接近相同原子列的其它相邻原子，因此，不是一或两个主原子，而是原子列上很多主原子产生的散射造成了沟道粒子轨迹偏转。可见图 17-44。很明显，运动中，产生大角度散射的小冲击参量轨迹受到了抑制。换句话说，在原子列或原子平面附近有一个禁区：沟道粒子不能到达的地方。图 17-45 是 100keV 质子沿金单晶体〈100〉轴入射、在与〈100〉轴相垂直平面上轨迹的计算机模拟投影图。该图说明：当粒子沿轴向或平面方向入射时，卢瑟福背散射、核反应和 X 射线激发的产额为何反而明显减少。

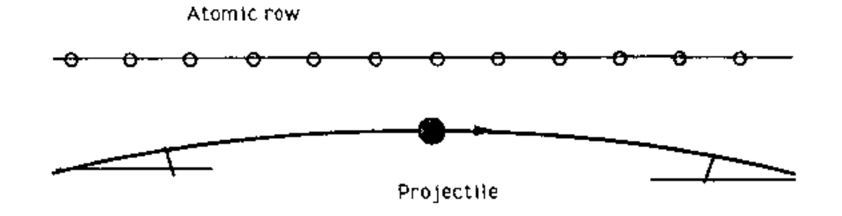


图 17-44 原子列附近沟道轰击粒子轨迹

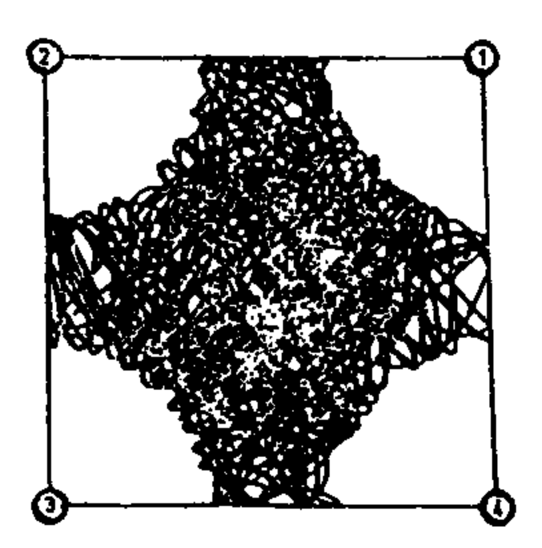


图 17-45 金单晶体横截面上 100keV 沟道质子的轨迹投影图。质子沿〈100〉轴入射。由于小冲击参量的碰撞受到了抑制，所以原子列附近存在禁区(Datz 等，ORNL 报告，未标明日期)

沟道横截面上的沟道粒子分布是一个很重要的特性。有较高横截面能的沟道粒子比有较低横截面能的沟道粒子更接近原子列或原子面。图 17-46 是 1MeV He 离子沿钨晶体的〈100〉轴和(100)面入射的通量分布(Feldmen 等，1982)。沿轴向入射时，特别当相对沟道轴入射角度很小时，多数沟道粒子都集中在沟道中心区域附近。这种现象称为通量峰。沿平面入射时，沟道粒子集中在沟道边附近。

17.6.2.2 沟道效应谱、表面峰、最小产额 χ_{min} 和临界角 $\psi_{1/2}$

图 17-47(a)是单晶体在主轴向附近 7 个不同入射角的 7 个 RBS 谱的示意图。其中，

完全沿校准方向($\theta=0$)的谱(称为校准谱),计数值最小;而沿随机方向的谱(称为随机谱),计数值最大。图 17-47(a)中高能峰表示表面区域附近重杂质的 RBS 产额。

• p. 481 •

在晶体表面,总有一无定形薄层,它是由抛光、杂质、或氧化物造成的。这个无定形层会产生比表面下晶体区域的高散射产额,从而形成了所谓的表面峰。即使表面没有无定形层,因为原子列上第一个原子没有受到遮掩,它能产生较

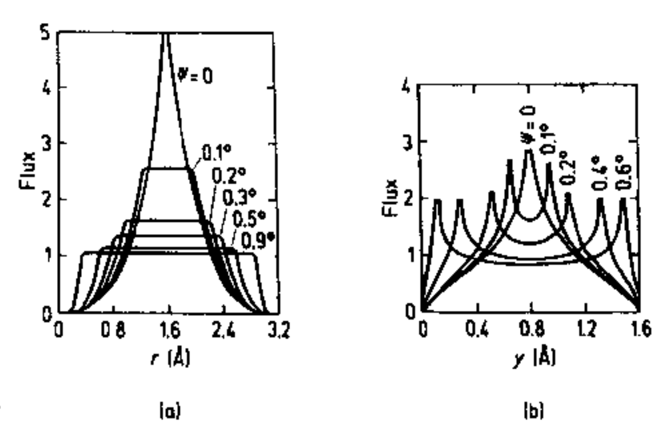


图 17-46 采用 Moliere 势 1MeV He 沿钨(a)⟨100⟩轴和(b){100}面沟道方向入射,计算通量分布把入射角[psi]作为函数的关系图(Feldman 等,1982)

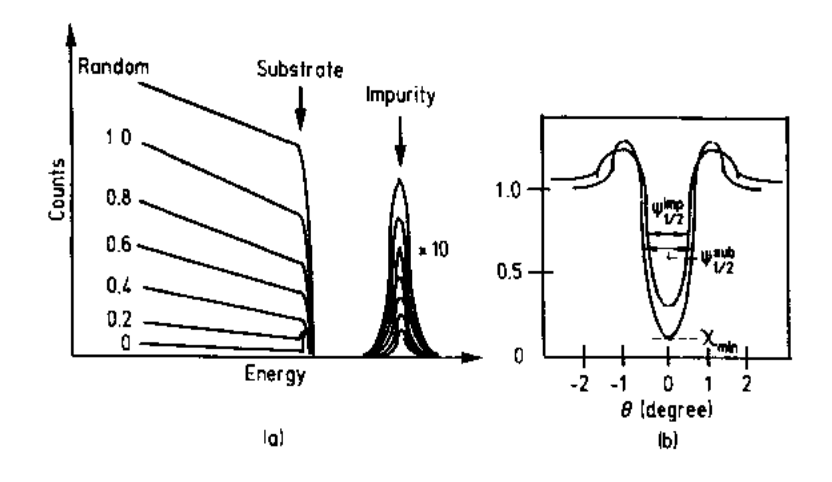


图 17-47 (a) 注入重杂质的单晶体中,主轴方向附近不同入射角的 7 个 RBS 谱示意图。(b) 取于(a)中衬底和杂质的沟道产额与角的关系图。注意:最大值一半处的半宽 $\psi_{1/2}$的测量位置,不是在相对产额水平的 0.5 处,而是在$(1+\chi_{min})/2$ 处

高的散射产额,所以表面峰仍然存在。在这种情况下,表面峰常常含有一些重要信息:表面弛豫、表面重构和表面吸附。

校准谱产额与随机谱产额之比称为最小产额,或更为常见的 χ_{min}。χ_{min}值取决于深度。一般,最小 χ_{min}值所在位置刚好位于表面峰之后,它是反应晶体质量的量,常用作质量监控器。对于多数高质量晶体,χ_{min}值在 2%－4%之间。

图 17-47(b)是恰好位于表面峰后面的部分谱沟道产额与角的关系图。这就是所谓的沟道坑(dip)。在沟道坑最大值一半处的半宽 $\psi_{1/2}$,称为临界角;它是另一个重要参数。在所研究的多数情况中,$\psi_{1/2}$值低于 1°。根据 Lindhard(1965)提出的连续模型,可以推导出轴向和平面方向沟道效应的临界角。对于在高能限时的轴向情况,亦即,对于 MeV 轻离子(如 He 离子),临界角由下式表示:

$$\psi_{1/2}=\alpha(2Z_1Z_2e^2/Ed)^{1/2},\text{对于 }\psi_{1/2}<a/d \qquad (17\text{-}41)$$

式中，Z_1，Z_2 分别为表示轰击粒子和主原子的原子数，e 是电荷，E 是轰击粒子能量，d 是点阵空间。a 是 Thomas-Fermi 屏蔽半径(Firsov，1957)：

$$a = 0.8853 a_0 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3} \quad (17\text{-}42)$$

式中，a_0 是玻尔半径(0.5292 Å)。方程(17-41)准确地预测了 $\psi_{1/2}$ 与 Z_1，Z_2，E 和 d 之间的关系，并且与实验结果相符合(Andersen 和 Laegsgaard，1972；Andersen 和 Uggerhoj，1968)。

• p. 482 •

计算机模拟得到的 $\psi_{1/2}$ 与实验很接近。在轴向沟道效应情况(Barrett，1971)：

$$\psi_{1/2}^{B} = 0.83 F(\xi) \psi_1 \quad (17\text{-}43)$$

$$\psi_1 = (2 Z_1 Z_2 e^2 / E d)^{1/2} \quad (17\text{-}44)$$

式中，$\xi = 0.85\rho/a$，ρ 是二维热振动振幅，$F(\xi)$ 是与连续 Molière 势的平方根成比例的函数，利用图表可以得到 $F(\xi)$(Barrett，1971；Mayer 等，1977)。

与轴向沟道效应时的情况相比，平面临界角 $\psi_{1/2}^{P}$ 要小得多，平面最小产额 χ_{min}^{P} 要高得多。在杂质点阵定位研究、位错分析和超点阵应变测量中，平面沟道效应是很重要的。$\psi_{1/2}^{P}$ 和 χ_{min}^{P} 的理论描述可以在有关文献中查找(Lindhard，1965；Barrett，1971；Mayer 等，1977)。在下面几小节中将介绍沟道效应的应用。

17.6.3 杂质点阵定位

对于杂质点阵定位，已经证明沟道效应是强有力的工具。在主单晶体的固溶体中，杂质原子所占据的点阵位置可以分为三类：(1) 替代位置；(2) 准替代位置(小位移)；(3) 间隙位置。为了准确地定位点阵中杂质原子，研究中必须至少采用两个不同方向，因为点是两条线的交叉处(称为三角测量分析)。

• p. 483 •

从图 17-46 给出通量分布中，可以明显地看到：杂质原子沟道坑的角宽取决于点阵中的定位。对于占据替代位置的杂质原子，杂质沟道坑的角扫描形状和 $\psi_{1/2}$ 与主原子沟道坑的相同(假定两者有相同的热振动振幅)(Merz 等，1971)。如果杂质原子在替代位置有一点位移，沟道粒子撞击杂质的几率要比主原子的高，这就导致比主原子坑更狭窄的杂质坑。因此，通过比较杂质沟道坑与主原子沟道坑，可以获得杂质原子点阵定位的信息。为了定量说明杂质位置，必须进行沟道坑的理论计算。

17.6.3.1 替代位置

对于替代位置晶格定位，SiC 晶体中热注入 Sn 就是一个例子(Petersen 等，1981)。在 SiC 晶体〈111〉方向，Si 和 C 位于同列中；而在〈110〉方向，Si 和 C 位于不同列中。采用氦离子 RBS 和 $^{12}C(d,p)^{13}C$ 核反应测量 Si，C 和 Sn 的沟道坑，见图 17-48。表 17-8 列出了所测得的 $\psi_{1/2}$。在〈111〉方向，$\psi_{1/2}^{Si} = \psi_{1/2}^{C} = 0.48°$，说明 Si 和 C 位于同列中，而且忽略了它们的热振动振幅差。因为 $\psi_{1/2}^{Sn} = \psi_{1/2}^{Si}$，所以多数 Sn 原子也位于〈111〉列。在〈110〉方向，由于 Si 和 C 位于不同列中，所以它们的 $\psi_{1/2}$ 有着相当大的差异：$\psi_{1/2}^{Si} = 0.30°$ 而 $\psi_{1/2}^{C} = 0.21°$。Sn 坑的 $\psi_{1/2}$ 是 0.28°，接近于 Si 坑的值。Petersen 等人(1981)指出多数 Sn 原子位于 Si 的位置。

因为氦离子 RBS 的有限质量分辨率很难区分 Ga 和 As 信号，所以把上述方法(即：比

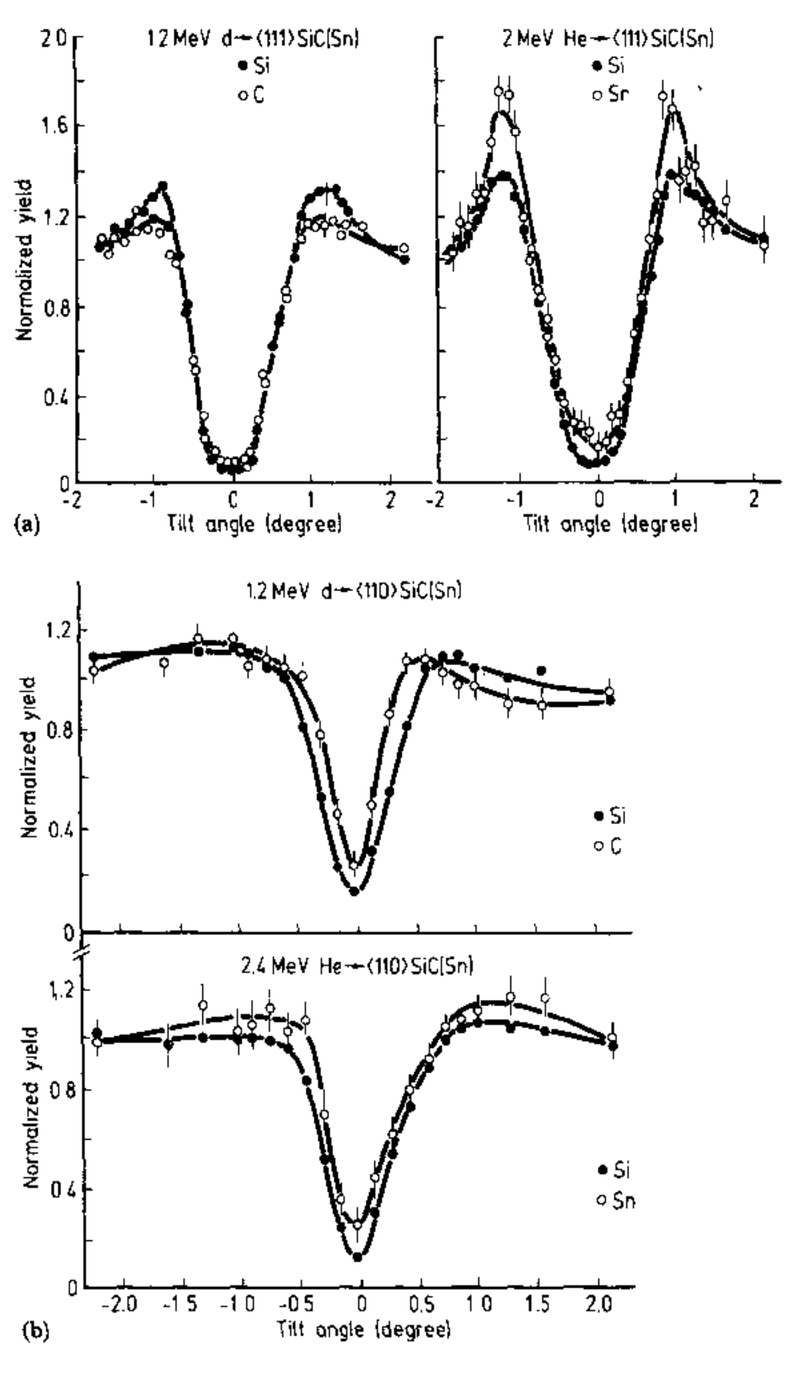


图 17-48　沿(a)⟨111⟩方向和(b)⟨110⟩方向的 SiC 晶体中 Si,C 和杂质 Sn 原子的沟道坑(Petersen 等,1981)

较主原子和杂质原子的 $\psi_{1/2}$值)应用到化合物(如 GaAs 晶体)中是很困难的。根据锌矿结构晶体⟨110⟩轴附近沟道产额的不对称性,Andersen 等(1981,1982,1984)建立了一种实验方法。图 17-49 是热注入 Sn 的 GaAs 在⟨110⟩轴附近的+0.6°和−0.6°处的两个 RBS 谱。RBS 产额是不对称的:对于 As,在 0.6°处的产额要比在−0.6°处的高的多;而对于 Ga,不对称性正好相反。因为 Sn 的产额不对称性与 Ga 原子的相同,所以它位于 Ga 的位置。

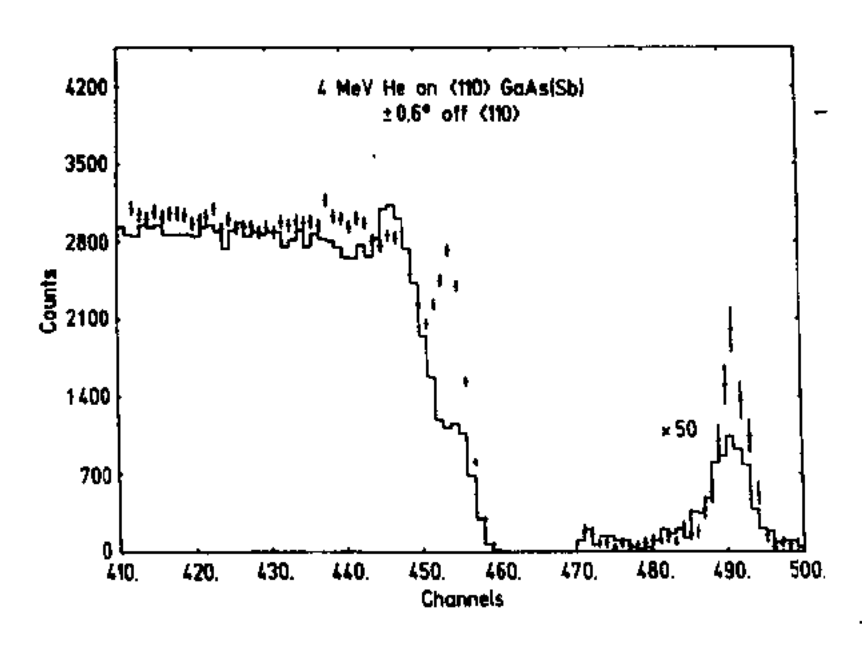


图 17-49 离子束相对⟨110⟩轴－0.6°(不确定点)和＋0.6°(矩形线)对称倾斜的背散射谱。倾斜方向平行于含⟨110⟩轴的{110}平面(Andersen 等,1984)

表 17-8 ⟨111⟩轴和⟨110⟩轴 SiC(Sn)样品的 $\psi_{1/2}$值

	⟨111⟩		⟨110⟩	
	1.2MeV d^+	2MeV He^+	1.2MeV d^+	2.4MeV He^+
Si	0.48°	0.51°	0.30°	0.30°
C	0.48°		0.21°	
Sn		0.50°		0.28°

17.6.3.2 准替代位置

· p. 484 ·

多数情况下,杂质原子在替代位置有一个小位移。它表现为杂质原子沟道坑变窄。硅中注入砷原子的晶格定位就是一个例子(Chu,1980)。Si 样品在 50keV 时注入 10^{17}个砷原子/cm^2,然后在氩气 950℃中激光退火和热退火 4h。使用 RBS 沟道效应分析测定砷原子的晶格位置。图 17-50(a)是仅用激光退火的 Si 样品⟨110⟩附近的角扫描图。As 沟道坑几乎与 Si 坑相同。经观察:与 Si 坑相比的 As 坑没有明显变窄,这说明:多数 As 原子位于替代位置而没有位移。图 17-50(b)是经过激光加热处理的退火样品的沟道坑。该样品的 As 坑要比 Si 坑的窄 0.1°。就是说:由于热退火处理,As 原于形成了高浓度集团;然后,当集团变化时,As 原子就改变自身的位置。As 原子所产生的位移估计距⟨110⟩轴 0.015nm。为了确定位移,必须把所测得的沟道坑与理论计算的相比较。图 17-51(a)是 Si 晶体中不同杂质位移的计算沟道坑(Picraux 等,1972)。

因为沟道坑角宽受到热振动振幅的影响,所以应该谨慎解释变窄的杂质沟道坑[图

17-51(b)]。对于主原子和杂质原子，理论计算需要有热振动振幅 ρ 的数据。对于主晶体，ρ 可以从所测的德拜温度推出。然而，对于主晶体中的杂质原子，它们的 ρ 通常是未知的。这常常造成解释位移现象的困难性。

· p. 485 ·

17.6.3.3 间隙位置

单晶体中某些杂质小原子常常占据间隙位置(Goldschmidt, 1967; Carstanjen, 1980)。GaAs 中碳原子晶格定位就是一个例子(Bethge 等, 1991)。在 GaAs 生产过程中，碳污染是不可避免的，而且会影响 GaAs 的生产质量。Bethge 等(1991)采用沟道效应技术研究了 GaAs 中碳的晶格位置。1.4MeV 氘离子用作探针。用探测器记录 $^{12}C(d, p)^{13}C$ 反应产生的质子。图 17-52 是质子和散射氘离子的〈100〉轴角扫描图。对在 400℃温度中加热 10min 的样品，大部分碳原子占据〈100〉沟道的中心，在角扫描图[图 17-52(a)]中表现出显著峰。若进一步加热，该峰就减小[图 17-52(b 和 c)]。40min 后，该峰就完全消失，这表明，碳原子从沟道中心已经移开，这意味着，碳原子离开间隙位置。采用沟道测量清楚地揭示了 GaAs 中碳原子的定位变化。

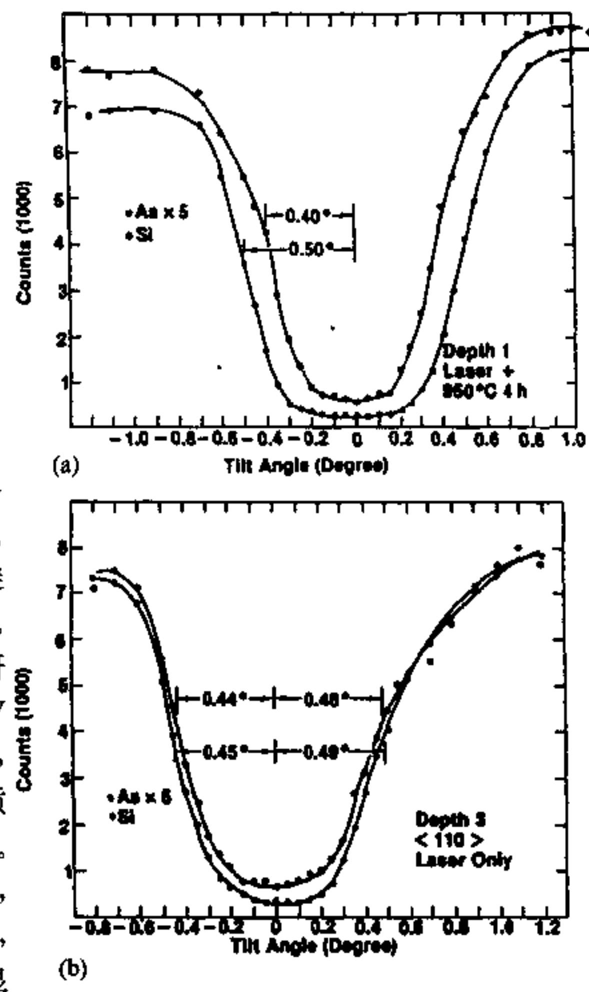


图 17-50 (a)只用激光退火的和(b)用激光退火和 950℃高温退火的 As 注入 Si 的角扫描图(Chu, 1980)

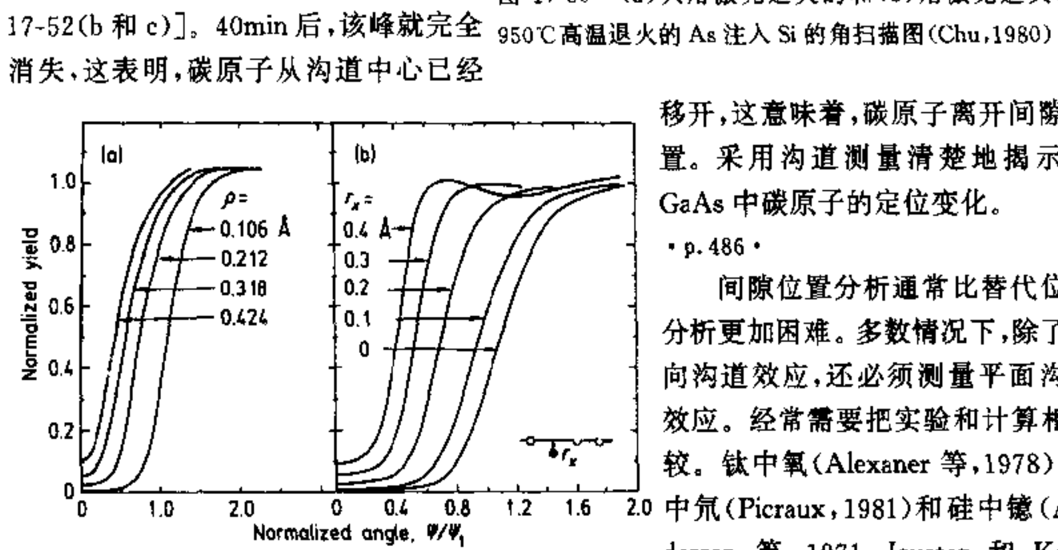


图 17-51 把(a)两维的、均方根的热振动振幅和(b)Si (110)沟道方向中 He 杂质位移作为函数的计算角扫描

· p. 486 ·

间隙位置分析通常比替代位置分析更加困难。多数情况下，除了轴向沟道效应，还必须测量平面沟道效应。经常需要把实验和计算相比较。钛中氧(Alexaner 等, 1978)、铁中氘(Picraux, 1981)和硅中镱(Andersen 等, 1971; Jousten 和 Kalbitzer, 1987)就是间隙位置分析的几个例子。Bugeat 等(1976)给出了晶

格平面和线,以及有关主原子角产额剖面形成示意图(图 17-53),在间隙晶格定位中此图是很有用的。

• p. 487 •

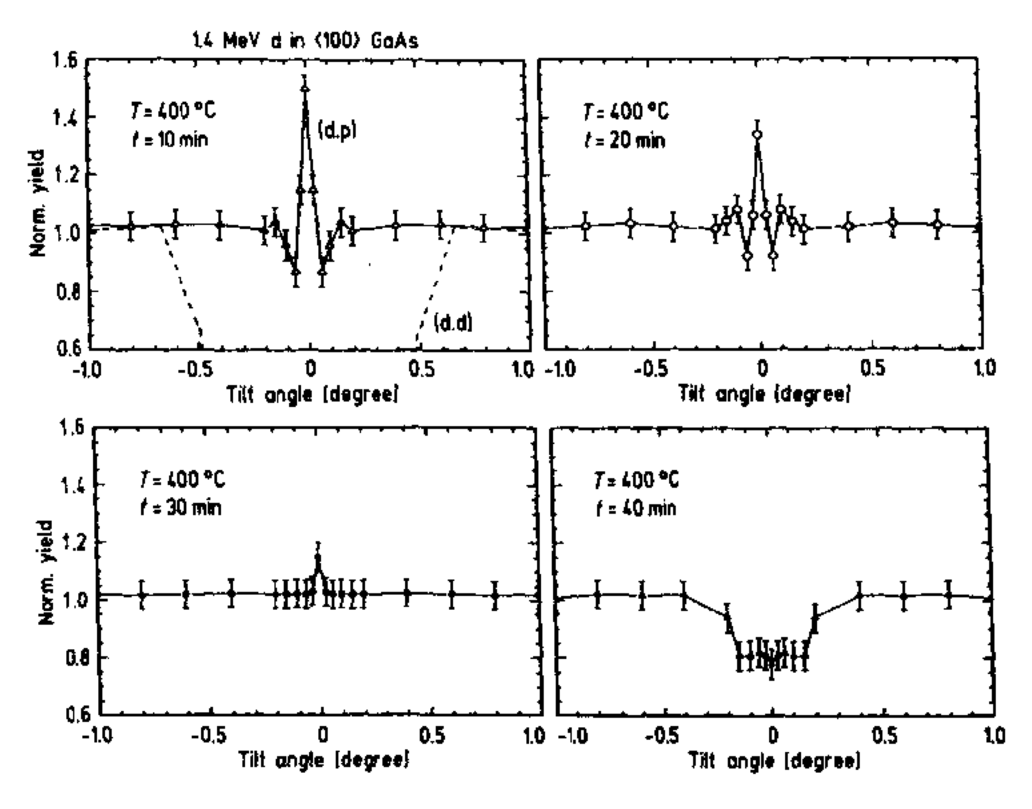


图 17-52 退火样品的 χ_{min} 与倾角的关系。参数是退火时间。在左上图中,有带氘核的相关 RBS 谱(虚线)(Bethge 等,1991)

17.6.3.4 放射沟道效应技术

在传统沟道效应技术中,由于卢瑟福背散射谱分析的简单性、高速性、及良好的深度分辨率和质量分辨率,它受到广泛的采用。然而,多数情况下,RBS 测量需要有超过 10^{14} at/cm^2 的杂质浓度。在许多情况下,当杂质浓度超过主体固溶度时,高浓度就会引起其它问题:结对、集团、或杂质原子离开主晶体沉淀。如果离子注入引进高剂量杂质,它常会引起对晶体衬底的严重损伤。这样,就需要在退火后或退火中采用热注入。所以,就不能得到注入状态的杂质信息。为了克服这个问题,Frerichs 和 Kalbitzer(1984)用低能(2—3keV)注入以减小损伤的方法而避免采用退火措施。最近,出现了另一种解决方法,即,放射沟道效应技术(Wichert 等,1981;Maier 等,1982;Lindner 等,1986;Hofsäss 等,1986;Winter 等,1990)。在该技术中,把放射性同位素注入样品中;为得到杂质晶格定位信息,测量 α,β^+ 和 β^- 粒子或者所注入放射性同位素发射出的变换电子的沟道效应和阻塞效应。事实上,Domeij 和 Björkqvist(1965),Uggerhoj(1966),Uggerhoj 和 Andersen(1968)的早期研究中就应用了放射沟道效应技术。该技术主要优点之一就是只需要微量杂质。例如:硅中 $^{112}In^m$ 用的总剂量只有 10^{11} at. /cm^2,而相应注入层的平均浓度约为 2at. $\times 10^{-6}$(Lindner 等,1986)。

• p. 488 •

图 17-54 是^{112}In 注入硅中的发射正电子和变换电子的角分布(Lindner 等,1986)。在〈111〉和〈110〉方向上,正电子有个突出坑,变换电子有个峰。通过观察,作者总结出:注入的 In 原子大部分位于替代位置。所以,在 In 注入后,很大程度上仍然保留了硅的晶体结构。

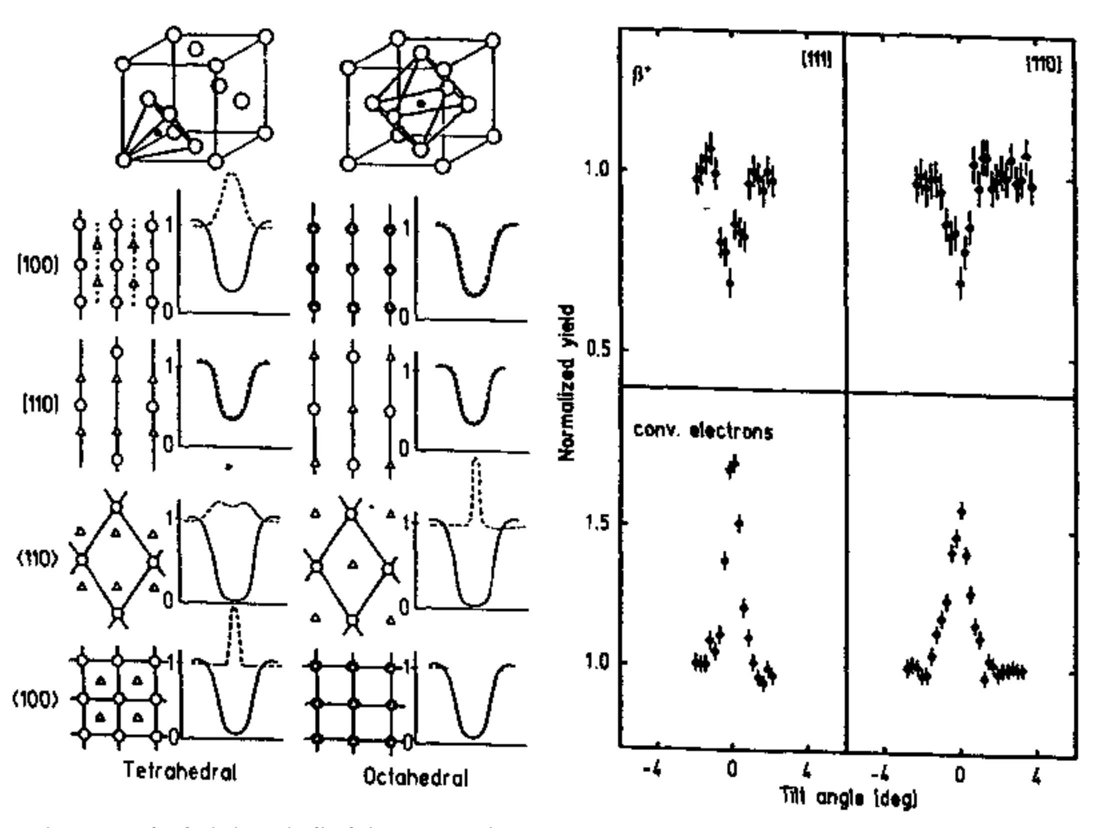


图 17-53 杂质原子(三角形)占据 f. c. c. 晶体中四面体和八面体的间隙位置。晶格平面和线以及有关角产额剖面的示意图(Bugeat 等,1976)

图 17-54 ^{112}In 注入(110)和(111)Si 晶体(通量为 $10^{11}cm^{-2}$)期间,在 ISOLDE 线上测得的能量 700keV 以上的正电子和能量为 130keV 变换电子的、归一化发射产额的轴向角扫描

Winter 研究指出:放射沟道技术可以用于缺陷研究。Hofsäss 等(1986)和 Wichert 等(1981)研究证明:该技术可以直接结合超精细相互作用实验,如干扰角关联作用(PAC)和 Mössbauer 效应测量(ME)。

• p. 489 •

17.6.4 点阵缺陷的沟道效应研究

17.6.4.1 位移主原子分析

考虑某一离子注入晶体样品,表面下某一区域含有缺陷。图 17-55 是该样品沿轴向和任意方向的 MeV 氦离子 RBS 谱的示意图。作为比较,图中还包括了该样品的未注入杂质区域沿相同轴向沟道的校准谱(原始谱)。

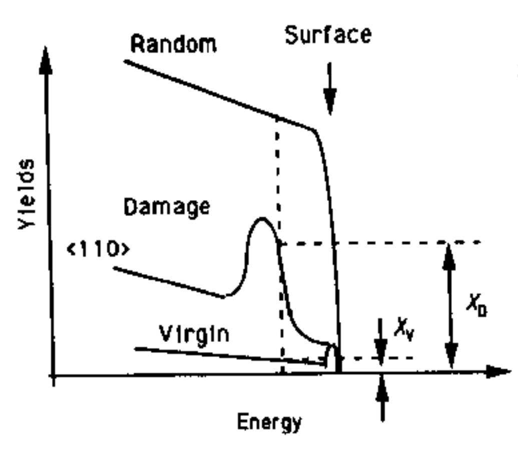


图 17-55　表面下某深度处，含损伤的离子注入单晶体样品的 MeV 氦离子 RBS 谱

不是所有沿轴向或平面方向撞击晶体的分析粒子都会成为沟道粒子的。由于表面无定形层的散射(见 17.6.2.2 节)和原子列或原子面上第一个原子的散射，部分入射粒子穿过表面后就成为随机粒子。因为沟道粒子间碰撞、缺陷和主原子热振动都会使沟道粒子离开沟道方向，从而把沟道粒子转变为随机粒子，所以随机粒子(分数)随着深度的增加面增加。这种现象称为退道效应。沟道粒子仅是直接从缺陷中散射出来的，面退道粒子可以从所有原子(包括缺陷)中散射出来。Bogh(1968)建立了用于 RBS 沟道谱中的缺陷浓度计算公式。

通常，采用迭代法来确定退道(分数)$\chi_R(t)$和缺陷浓度 $n_D(t)$。关于迭代法细节，读者可查阅有关文献：Eisen(1973)，Eisen 和 Mayer(1976)，Chu 等(1978)和 Feldman 等(1982)。图 17-56 是位移主原子深度分布的测量结果(Westmoreland 等，1970；Brice，1975)。样品是能量为 200keV、温度为 -150℃时注入 5×10^{14}个硼离子/cm^2 的 Si 晶体。所测得的是沿〈110〉向和随机方向的 1.8MeV 氦离子 RBS 沟道谱。上图中的点划曲线表示通过迭代法计算的沟道(分数)(用多散射模型得到退道几率)(Lugujjo 和 Mayer，1973；Mayer，1971；Sigmond 和 Winterbon，1974，1975)。下图是测量得到的位移原子深度剖面。图中也给出了 Brice(1975)的无序剖面理论计算。可以看到实验结果和计算结果完全相符。

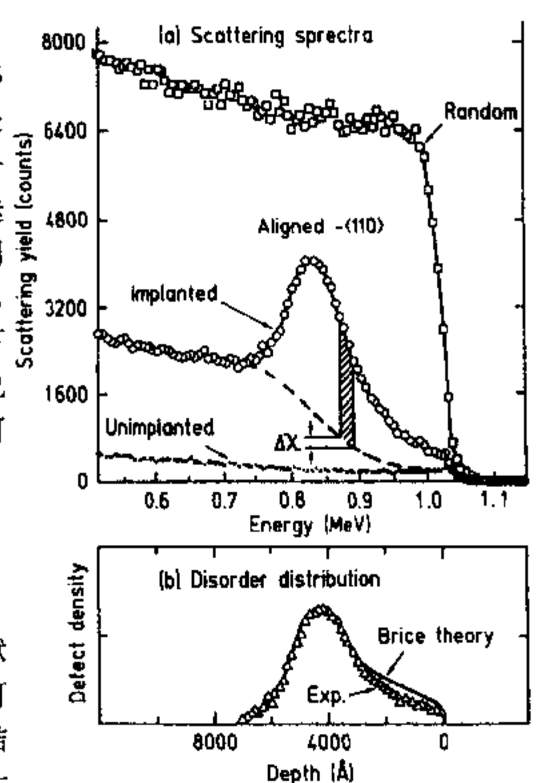


图 17-56　(a)在温度　150℃，5×10^{14}/cm^2，200keV 硼注入损伤前、后的随机方向和〈110〉列 Si 晶体的 1.8MeV 氦背散射谱。(b)无序分析深度分布和存储能量入原子碰撞深度 5500Å 处归一化的无序剖面(Westmoreland 等，1970；Brice，1975)

17.6.4.2　位错分析

• p. 490 •

因为与直接散射的贡献相比，位错贡献高沟道几率，所以采用 RBS-沟道效应技术可以分析位错的密度剖面。图 17-57 是实验结果图，显示了所期望的 λ 和 $E^{1/2}$之间的线性关系(Picraux 等，1978)。图 17-58 是代表位错剖面分析的典型例子，它是注入 Ni 的 Al 单晶体中沿随机方向、校准(111)平面方向和〈110〉轴沟道方向的 2MeV 离子沟道 RBS 谱(Picraux 等，1980)。透射电子显微镜(TEM)观察表明：位错是样品中的主要缺陷。沟道效

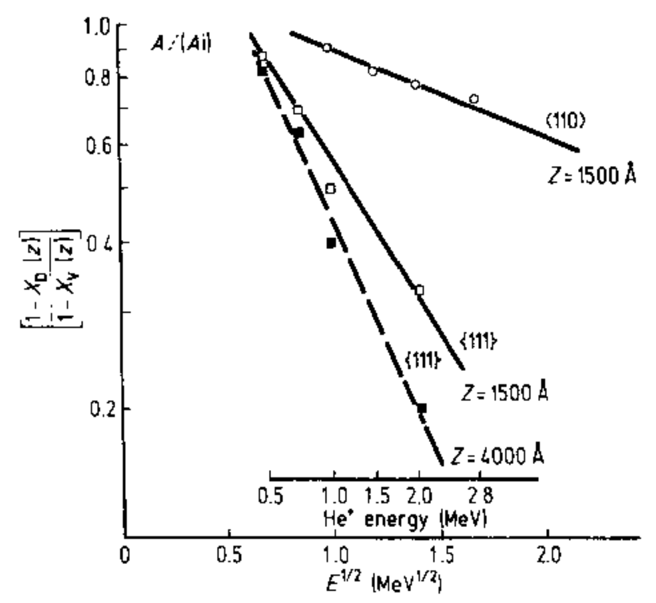


图 17-57 退道参数与 $E^{1/2}$ 的关系。其中 E 是深度 Z 处、沿⟨110⟩轴向和{111}平面方向的氦沟道效应的入射束能量(Picraux 等，1980)

应测量表明：退道效应在平面沟道效应中比在轴向沟道效应中更加突出。这是因为：退道截面 $\sigma_D a(\psi_{1/2})^{-1}$ 和 $\psi^{1/2}$ 在平面方向沟道效应中比在轴向沟道效应中小。从(111)平面方向沟道效应谱(见图 17-58)中，可以得出位错的深度剖面[见图 17-58(b)]。

17.6.4.3 外延再生长

• p. 491 •

由于离子沟道效应技术具有的非破坏性和快速转变特征，它已广泛应用于材料研究之中：主要研究离子注入诱导辐射损伤的退火行为和损伤晶体结构的再生长。

Csepregi 等(1976，1977)采用 RBS 和沟道效应技术，研究了在晶体硅衬底无定形硅的固相外延(SPE)再生长。RBS-沟道效应技术也已成功地应用于无定形硅的增加杂质 SPE 再生长的研究中(Jacobson 等，1986；Olson，1985；Suni 等，1982；Leitoila 等，1982；Csepregi 等，1977)。Jacobson 等(1986)采用 RBS-沟道效应技术，研究了 Au 杂质对无定形 Si 的 SPE 生长速率的影响。图 17-59 是在无定形硅层 SPE 再生长过程中得到的一系列 RBS-沟道效应谱，在晶体 Si 衬底预先注入了剂量为 2×10^{15}at./cm^2 的 Au。这些谱揭

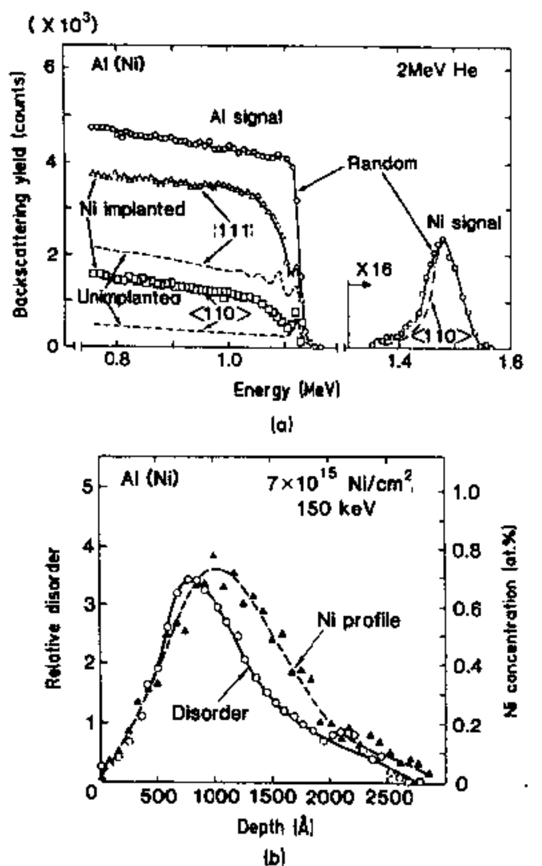


图 17-58 (a)在室温、7×10^{15}Ni/cm^2、150keV 注入 Al 前后的随机方向、校准(111)平面方向和⟨110⟩轴沟道效应方向的背散射谱(Picraux 等，1980)。(b)对于(a)中注入 Ni 的(111)平面方向和随机方向谱，相对无序和 Ni 浓度的分析深度剖面图(Picraux，1978)

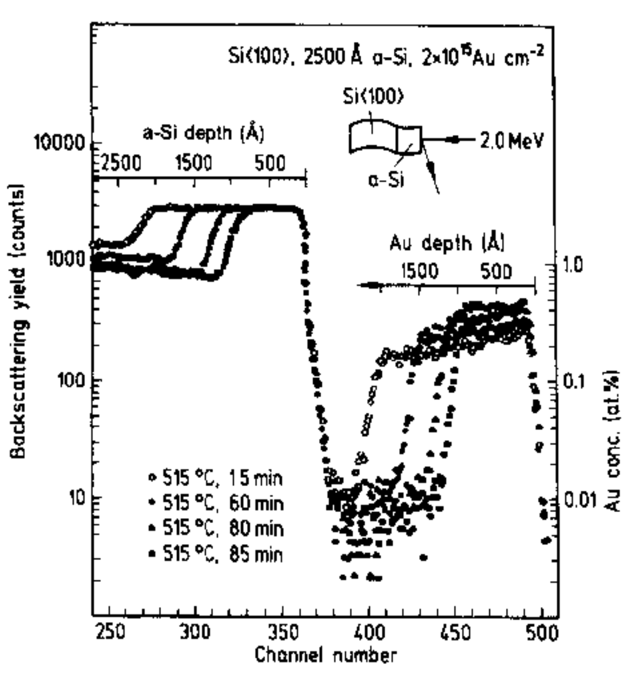


图 17-59 液氮温度注入、400℃预退火 60min、515℃退火的硅样品 2MeV ^{4}He 入射离子的校准谱。它是由样品〈100〉的各谱组成的，样品表面距离〈111〉轴法向 0.3°。假定硅块体密度便可计算到深度尺寸(Csepregi 等，1976)

示了大量信息：(a) 注入 Au 原子后立即有一个高斯分布，退火期间 Au 原子均匀扩散；表现为 Au 信号的平坦顶部。(b) 在 SPE 再生长 Si 中测不到所剩余的 Au 含量；表现为在交接面处 Au 信号突然下降。(c) Au 原子不断从再生长 Si 区域移动到其余的无定形 Si 区域，并导致该区域 Au 浓度的增加；表现为 Au 信号背面移动和高度的增加。(d)无定形硅层的 RBS 信号背面代表了无定形硅和表面下晶体硅之间的交界面。通过测量无定形 Si 中 RBS 信号背面的移动距离，可以得到无定形层的再生长率。作者发现：再生长率取决于 Au 的浓度。在温度 515℃，退火 15—60min，Au 浓度从约 0.28%增加到 0.35%(由图 17-59 得到)，增长率约是 0.67nm/min。然而，在 80—85min 的退火期间，Au 浓度约达 0.5%，生长率高出 10 倍，达 7nm/min。这是一个典型例子，它表明：在表面层研究中，RBS-沟道效应技术的巨大能力。

• p. 492 •

17.6.5 超点阵

超点阵就是晶体多层结构：在该结构中各层成分是不同的，但整体上却保持相同的结构。由于点阵常数微小的偏差会导致各层之间的错配；但是，如果错配很小(<1%)，那么通过弹性应力可以调节错配而不引起位错(Osbourn 等，1982)。这种超点阵也称为应变层超点阵(SLS)。图 17-60 是双周期的 SLS(Picraux 等，1988)。各层之间的倾角 $\Delta\psi$ 是应变的度量尺度；因为它影响着 SLS 层的束缚结构，并会产生有用的电效应和光效应，所以它是很重要的参数。

除 X 射线测量外，已经证明：对于超点阵应变分析，离子沟道效应技术是很有效的方法。Saris 等(1980)和 Chu 等(1982)首先把沟道效应应用到超点阵中。关于超点阵应变测量，采用沟道效应已建立三个不同的分析方法。在下面几节将做详细描述。

17.6.5.1 轴向沟道效应的应变分析

图 17-61 是 41nm InAs 和 41nm GaSb 的 20 个周期 SLS 的轴向沟道效应 RBS 谱(Chu 等，1984)。作为深度的函数，背散射产额的摆动清晰地表明了超点阵周期性的层次

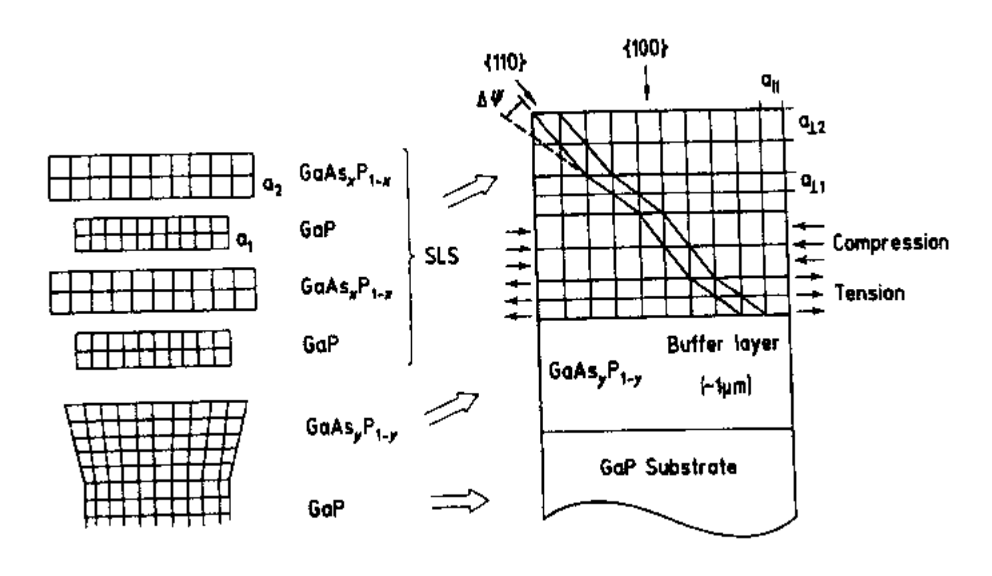


图 17-60 各层之间点阵错配造成点阵畸变的应变层超点阵(SLS)样品的示意图(Picraux 等,1988)

结构。在倾斜⟨110⟩轴方向上的高退道速率是点阵应变的直接度量尺度。通过把测量结果与 Monte Carlo 模拟结果相比较,可以得到点阵应变的定量信息。

• p. 493 •

17.6.5.2 沟道效应角扫描的应变分析

沿倾斜晶体列的 SLS 倾斜方向的沟道效应角扫描,可以提供 SLS 两层之间应变差的信息。采用这种方法,Picraux 等(1983),Chu 等(1983)和 Pan 等(1985)已经研究了许多超点阵。图 17-62 是从第一层至第四层的一组沟道坑(Pan 等,1985)。由于点阵应变,校准的沟道方向在层与层之间来回变化。

17.6.5.3 平面沟道效应的应变分析

通过平面沟道效应,也可以确定 SLS 中的应变。沿平面方向传播的沟道粒子在两个平面之间来回运动。通过改变离子入射能量,可以调节沟道粒子轨迹的有效波长。当有效波长与超点阵的周期匹配时,沿倾斜平面方向的退道效应会明显增加(Picraux 等,1985;Chu 等,1986;Ellison 等,1988;Chu 等,1990)。图 17-63 是 GaP-$GaAs_xP_{1-x}$应变层超点阵在两个不同角度、沿{110}面的平面沟道效应谱。为了匹配超点阵周期,所选择的 He 离子能量为 1.2MeV,见图 17-63。在 2—4 层内,沟道效应产额迅速增加达到随机产额的程度。如此急剧的退道效应为超点阵应变测量提供一种非常灵敏的方法。

总之,沟道效应分析为超点阵结构研究提供了一种灵敏的技术。它能够极其精确地确定少量点阵应变。Picraux 等(1983)指出:探测角位移低于≤0.1°,相应的点阵错配≤0.2%。

• p. 494 •

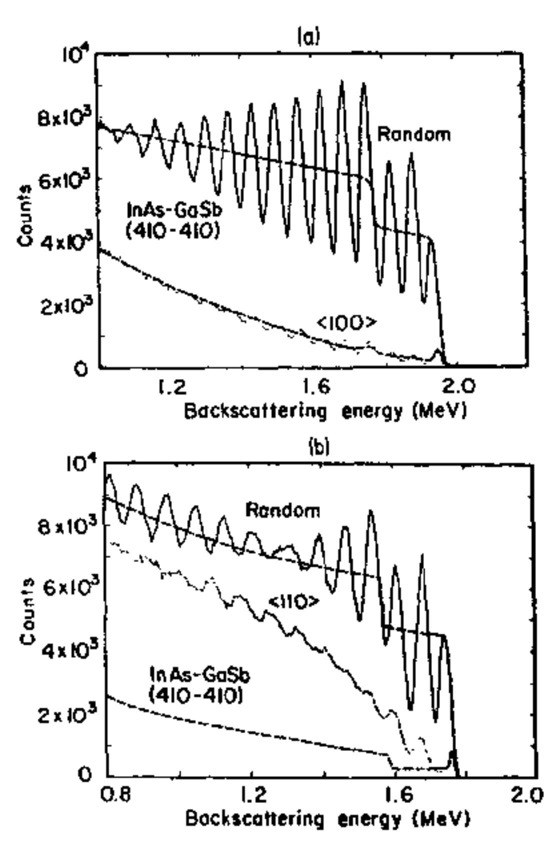


图 17-61 (a)对于 41nm InAs 和 41nm GaSb 的 20 个周期的 InAsGaSb 超点阵，2.23MeV $^4He^+$ 离子沿[100]沟道方向和随机方向(距离 7°加旋转)入射的背散射谱。为了比较，图中还用点划曲线描绘出 GaSb 单晶体沿随机方向和[100]沟道方向的背散射测量情况。(b)相同超点阵样品沿〈110〉沟道方向和随机方向的背散射谱。为了比较，图中用点划曲线描绘出单晶体 GaSb 的〈110〉沟道方向和随机方向谱。沿超点阵倾斜的〈110〉方向，可以观察到异常的高退道效应(Chu 等，1984)

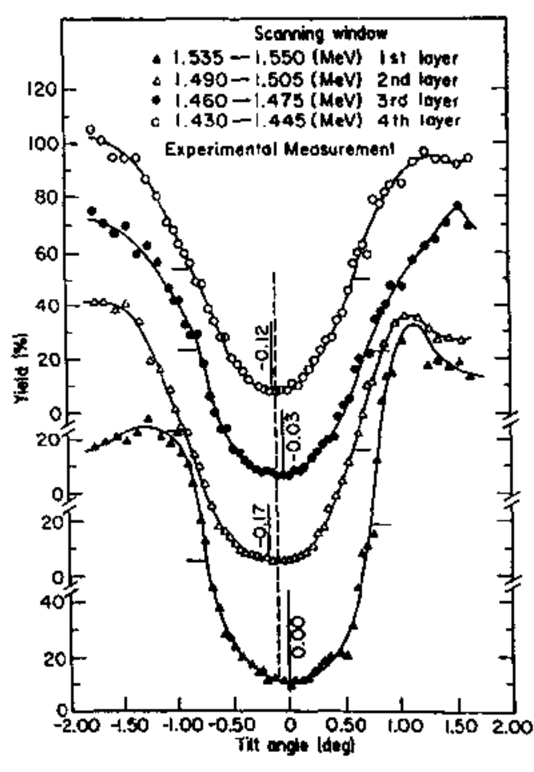


图 17-62 在 52 个不同角度的 52 个连续谱的第一层至第四层中，通过设置能量窗口的角扫描图。角扫描中心位置层与层之间的变化表明，[110]方向是变化的。垂直虚线是样品深层的极限中心位置(Pen 等，1985)

17.6.6 表面结构研究

采用离子沟道效应，不仅可以研究晶体的块状特性(如：杂质点阵定位、缺陷、损伤层再生长、超点阵应变)，也可以研究晶体的表面特性。Bogh 最早采用离子散射技术进行了表面结构研究(1967，1973)。Van der Veen (1985)对此也发表了卓越的见解。最近，Smith 等(1990)、Pluis 等(1990)、Klink 等(1991)和 Al-Bayati 等[1991(a,b)]都从事了这方面的研究。

17.6.6.1 阴影锥体

• p. 495 •

这种技术的基本原理是建立在阴影锥体这个概念之上的，见图 17-64。图中给出静止原子列上首先出现的两个原子和沿校准方向入射的离子束。第一个原子散射几率最高。第二个原子散射几率取决于入射离子能量、散射势和点阵常数。对于库仑散射，第二个原子

的阴影锥体半径可由下式表示：

$$R_c = 2(Z_1Z_2e^2d/E)^{1/2} \tag{17-45}$$

式中 d 是原子空间，E 是入射能量，Z_1，Z_2 分别是轰击粒子和主原子的原子数。实际上，由于点阵有一些热振动，因此原则上第二个原子的散射不为零。通常，热振动振幅的大小是个未知数。这会在计算机模拟中计算表面强度时引起误差。然而，多数情况下，阴影锥体半径 R_c 是大于热振动振幅的，并且表面峰强度主要来自于原子列的第一个原子。

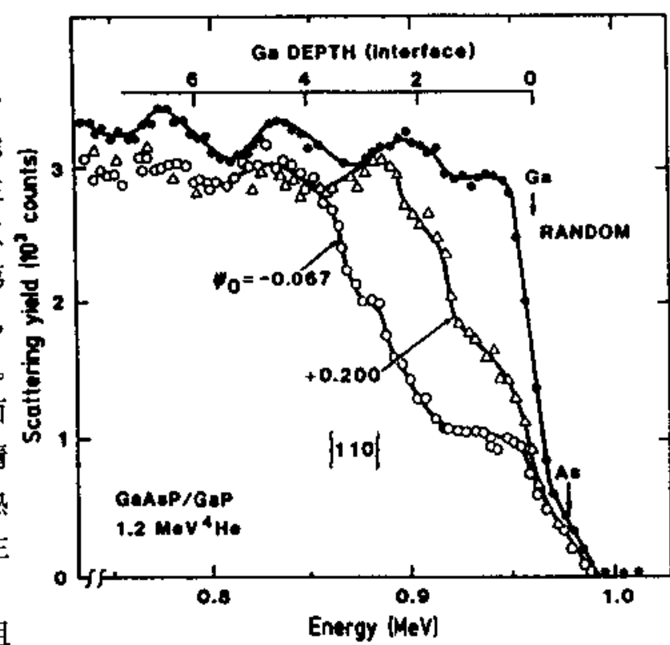


图 17-63　沿随机方向{110}面附近 GaP-GaAs$_x$P$_{1-x}$SLS(每层 48nm)的背散射谱，图中给出了两个几乎校准的入射角度 ψ_0。当 $\psi_0=-0.0067°$，可以看到：角度与突变深度的强烈关系(Chu 等，1986)

值得一提的是所谓沟道-阻塞双重校准技术(Appleton 和 Feldman，1970)。在沟道效应过程中，离子沿校准方向入射，而在随机方向记录背散射粒子。假定原子列上主原子发射粒子，这些粒子可以是背散射粒子或核反应产物。在发射途径中，由于原子列的阻塞效应，散射出的发射粒子就会离开轴向(或平面方向)(图 17-65)。阻塞效应是与沟道效应相反的。在阻塞效应几何中，沿原子列方向放置准确校准的探测器，放射粒子产额由探测器记录，(同在沟道效应中观察到的一样)它将降低到 χ_{min} 值。沟道效应和阻塞效应相结合(图 17-65)，即：分析粒子沿一轴向入射，而在另一轴向记录背散射粒子；会产生极低的最小产额：χ^2_{min}。采用 χ^2_{min}，可以测量薄的无定形表层或探测重单晶体衬底表面上的轻元素杂质。在表面结构分析中，所采用的基本概念是阴影锥体，或它的相反模式——阻塞锥体。因为阴影锥体仅涉及入射离子和一个靶原子，而沟道效应涉及到一列靶原子，所以阴影锥体的概念是与沟道效应不相同的。然而，在表面结构分析中(采用离子束散射)，所采用的探测技术和实验装置是与沟道-阻塞测量中一样的。而且，测量中经常把沟道效应与阴影锥体效应结合起来。

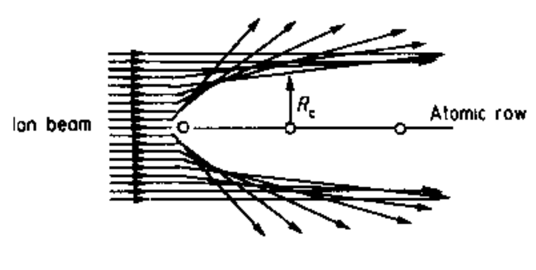


图 17-64　离子束阴影锥体

· p. 496 ·

17.6.6.2　*表面弛豫*

沟道效应已经用于研究表面弛豫。多数情况下，沟道效应与阻塞效应相结合。图 17-66 是采用沟道效应-阻塞效应双重调准技术的表面弛豫测量示意图(Turkenburg 等，

1976)。分析离子束沿靠近法线的轴向入射。在非垂直轴向观察背散射粒子。用准确校准的探测器测量表面峰的阻塞坑和表面下块体的阻塞坑。表面原子弛豫 Δd 会产生表面阻塞坑,它相对块体阻塞坑有个角位移 $\Delta\theta$。采用纯几何计算,从 $\Delta\theta$ 可以推出弛豫 Δd 的符号和大小。

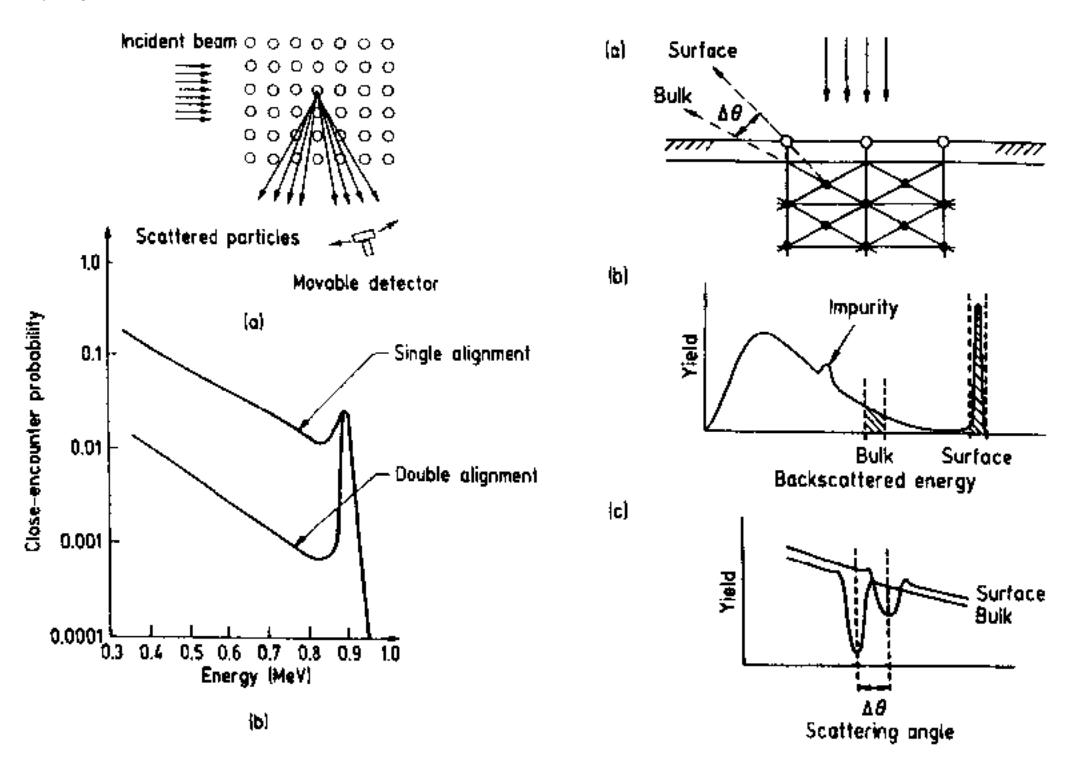


图 17-65 (a) 沟道效应和阻塞效应实验示意图。离子束沿一轴分析方向入射,散射粒子沿另一轴向阻塞。采用可移动探测器测量阻塞坑。(b)在单校准和双重校准的几何中、W 单晶体上 1.0MeV He 离子入射的碰撞几率(对于卢瑟福散射)的测量(Appleton 和 Feldman,1970)

图 17-66 表面阻碍效应技术中散射几何和数据的示意图。(a) 几何表明:入射沿表面法线轴向,探测散射粒子沿非法线轴向;(b)能谱表明:衬底表面峰,块体散射连续性和杂质峰;(c)块体和表面单层中背散射粒子的角分布图(Turkenburg 等,1976)

已有很多课题组采用沟道效应-阻塞效应方法,测量了 Pt,Ni,Ag,Cu 和 Si 的表面弛豫(Bogh 和 Stensgaard,1978;Davies 等,1978,1981;Culbertson 等,1981;Tromp 等,1981;Stensgaard 等,1983;Van der veen 等,1979;Kuk 和 Feldman,1984;Narusawa 等,1982;Frenken 等,1983)。Davies 等(1978)指出:吸附 H_2 的 Pt(111)表面有一趋近 0.003nm 的外向弛豫。

按类似方式,采用沟道效应-阻塞效应方法也可以分析表面重构(Stensgaard 等,1979;Smeenk 等,1980;Feidenhans'l 和 Stensgaard,1982)。

· p. 497 ·

17.6.6.3 表面吸附原子定位

采用沟道效应-阻塞效应方法也可以测量表面吸附原子的定位。Van der Veen 等(1979)测量了 Ni(110)表面硫原子的定位。图 17-67 是散射几何和阻塞效应角扫描。为了

利用较大的散射截面以减少辐射损伤效应，测量中采用较低能量的质子(101keV)。Ni 晶块体的阻塞坑在 60°处有一个最小产额，而清洁表面的阻塞坑在 59°处有一个最小值，这表明在清洁表面发生了表面弛豫。在吸附硫原子的表面上，可以观察到：在 52°左右有一个小阻塞坑。作者把这种情况归结为：吸附硫原子阻塞了背散射质子到达探测器的路径。从 52°阻塞坑，作者推出：吸附硫原子位于 Ni 表面上 0.087±0.003nm 处。低能电子衍射(LEED)分析得出的结果是 0.093±0.01nm。

•p.498•

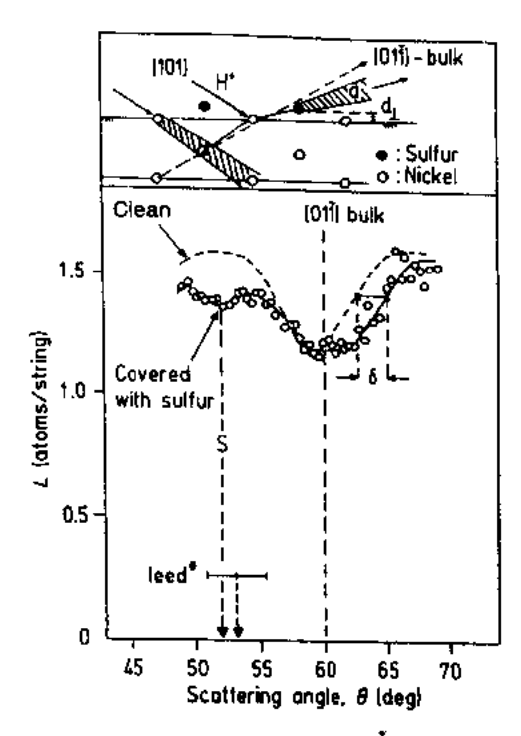


图 17-67　从清洁和覆盖 S(～0.5 单层)的 Ni(110)表面背散射 101keV H 粒子的角分布。图的上部：吸附硫的 Ni(011)表面第一个单层的背散射粒子的阻塞效应示意图(Van der Veen 等，1979)

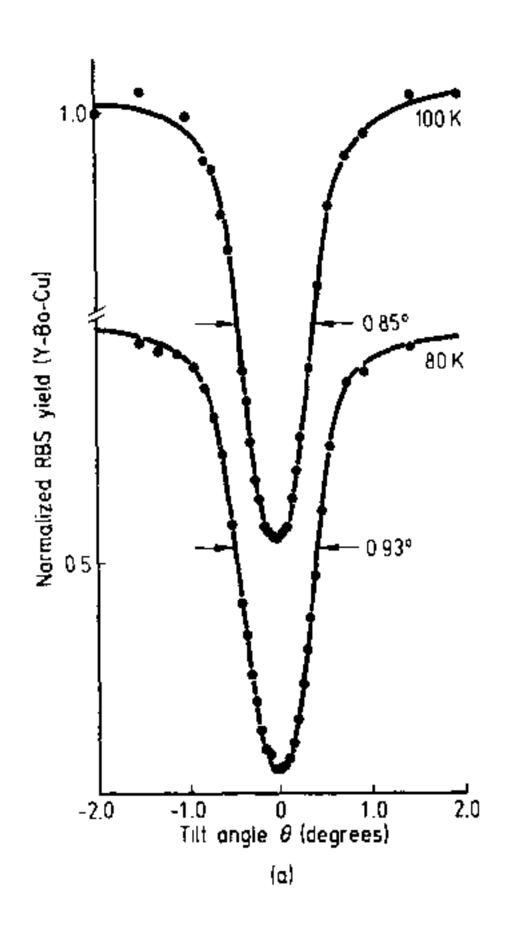
17.6.7　高 T_c 超导体中 $\psi_{1/2}$ 异常

高 T_c 超导体的发现(Bednorz 和 Müller，1985；C. W. Chu 等，1987)提出了一个有趣的问题：在这种新型高 T_c 超导体中，电子-声子相互作用能对 Cooper 对的形成产生影响吗？因为沟道效应对点阵热振动的灵敏性(Andersen 和 Uggerhoj，1972；Andersen，1967；Gemmell，1974；也可见 17.6.3.2 节和其中的参考文献)，那么，自然选择沟道效应技术来研究跨越临界温度 T_c 的热振动变化。结果表明，高 T_c 超导体沟道效应角扫描的 $\psi_{1/2}$ 在跨越超导临界温度时产生异常状态(Sharma 等，1988，1989；Rehn 等，1990)。

图 17-68 是 6.55MeV 氦离子的 RBS 计数得到高于低于 T_c 的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶体〈001〉轴扫描(Rehn 等，1990)。Rehn 等指出：用高能氦离子有两个优点：(1)对氧原子会增加背散射产额；(2)当氦离子能从 1.5MeV 增加到 6.5MeV 时，Cu K_α X 射线产物截面几乎增加两个量级。图 17-68(a)是通道口在氧信号导边之上的 Y，Ba 和 Cu 原子背散射计数的角扫描。它表明：当样品从高于 T_c 冷却到低于 T_c 时，$\psi_{1/2}$ 增加了 9%。当通道口在氧信号导边(除了 Y，Ba 和 Cu 计数还包括氧原子背散射计数)下面时，$\psi_{1/2}$ 的变化更大(16%)[图 17-68(b)]；这表明：氧原子对跨越 T_c 时出现的间断 $\psi_{1/2}$ 起着很重要的作用。对于这种异常的沟道效应状态，Cu 原子的影响也是相当重要的。图 17-69 是与图 17-68 同时用 RBS 测量得到的 CuK_αX 射线〈001〉轴扫描图(Rehn 等，1990)。而且，跨越 T_c 时，$\psi_{1/2}$ 突然改变了 8%。$ErBa_2Cu_3O_{7-d}$ 单晶体沟道效应测量表明：只有 Er 和 Ba 原子的角扫描跨越 T_c 时不产生异常的 $\psi_{1/2}$(Rehn 等，1990)。

•p.499•

沟道效应研究揭示出：Cu-O 列对跨越 T_c 时 $\psi_{1/2}$ 间断的产生起着很重要的作用。如果由热振动振幅引起 $\psi_{1/2}$ 的间断，那么，沟道效应研究指出：电子-声子相互作用确实对高 T_c



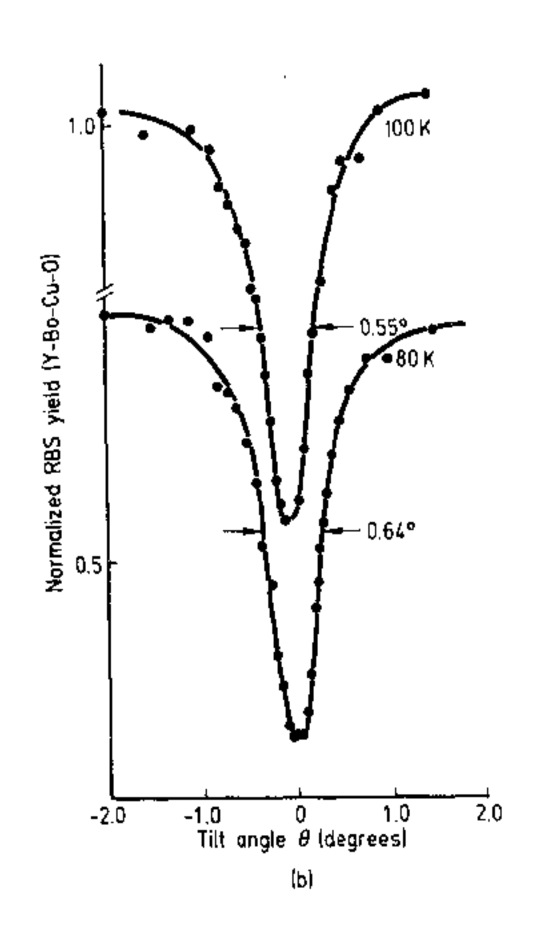


图 17-68 采用(a)Y,Ba,Cu 和(b)Y,Ba,Cu,O 的背散射产额、6.55MeV 氦离子、得到高于和低于 T_c 的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶体〈001〉轴向的沟道效应角扫描(Rehn 等,1990)

超导体中 Cooper 对的形成产生影响。然而,热振动也许不是 $\psi_{1/2}$变化的唯一原因。组分原子的静止位移也会引起 $\psi_{1/2}$变化(见 17.6.3.2 节)。只采用沟道效应测量不能区别动力热振动和静止位移。然而,经过计算机模拟,人们已开始怀疑似乎正确的静止位移对 $\psi_{1/2}$间断产生影响的可能性机理(Yu 等,1991)。人们仍然期望有另一种独立的方法来补充沟道效应测量。不过,从这个例子可以清楚地看到:在探测点阵畸变中沟道效应技术具有很强的能力。

17.7 离子束分析的其它发展

与其它技术相比,离子束分析是一种相当新的分析技术,在发展过程中,有很多离子束现象及其有潜在的应用。最近,它又有了很大的发展;包括:扫描质子显微镜(SPM)的核微探针、加速器质谱仪(AMS)、离子感生俄歇电子、离子感生发光和用于表面分析的低能离子散射。对它们作详细的阐述已超出了本章的内容范围。本节仅对核微探针和加速器质谱仪作一简要介绍。

17.7.1 核微探针和扫描质子显微镜(SPM)

核微探针是离子束分析迅速发展的一个领域。该技术也称为质子微探针、离子微探

针、扫描质子显微镜(SPM)和离子显微镜。20年以前，Cookson、Ferguson 和 Pilling(1972)在 Harwell 建造了第一个有 MeV 质子束的核微探针。不久，出现了迅猛的发展；现在，世界上有40多个运行的核微探针。核微探针是 MeV 离子束，它的截面从 100μm 至 1μm 甚至亚微米，它要结合不同的离子束分析技术，如：PIXE、RBS 或沟道效应方法。

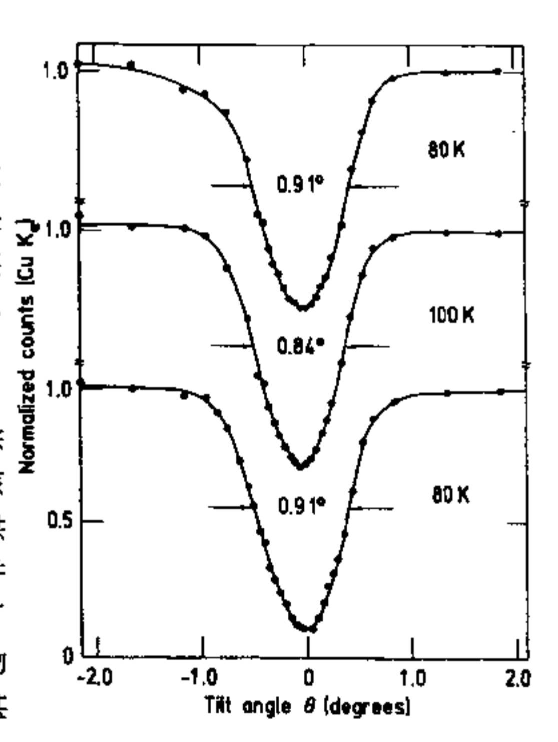


图 17-69 与图 17-68 同时测量得到的采用 CuK_αX 射线(001)轴沟道效应角扫描(Rehn 等，1990)

• p. 500 •

结合 PIXE 的扫描核微探针，可以提供达 $1-10\times10^{-6}$的高灵敏度多元素探测。核微探针与 RBS、沟道效应方法结合可以提供具有深度分辨率的元素探测或结构观察，并且可以进行具有高精确度的三维测量。除了分析之外，核微束的另一个应用就是衡量物体(尺度范围为微米、次微米)的显微结构、甚至是单离子的显微结构(Fischer，1991)。

在生物学、医学、地质学、矿物学、艺术和考古学、环境科学和材料科学中，核微探针是很具诱惑力的工具。Cookson(1979，1981)、Cahill(1980)和 Legge(1982，1984)对这种新技术发表了评论文章。并且(Vis，1985；Watt 和 Grime，1987)出版了两本书。"第一届关于核微技术及应用国际会议"和"第二届关于核微技术及应用国际会议"的进程是有价值的信息来源(Grime 和 Watt，1987；Legge 等，1991)。

虽然核微探针与电子微探针非常类似，并且它的复杂性和成本又增加了，但是它具有明显的优势：

(1) 良好的空间分辨率：最佳核微探针可获得 1 至 0.1μm 的横向分辨率(Grime 等，1991；Martin，1991)。虽然电子微探针分辨率好于 0.1μm，但它仅适合于厚度小于 0.1μm 的薄样品。对于厚样品，由于电子散射，电子微探针分辨率非常差。一般，不同离子微束的空间分辨率可以穿透几十微米。因此，对于几微米厚的样品，质子束或其它离子束的核微探针比电子微探针具有更好的横向分辨率。

(2) 高灵敏度：核微探针与 PIXE 结合灵敏度可达 10×10^{-6}，而电子微探针灵敏度约为 1000×10^{-6}。因此，核微探针灵敏度比电子微探针好 100 个量级。

• p. 501 •

(3) 信息多：核微探针可以与 PIXE 结合用于多元素分析、与 RBS 和 NRA 结合用于轻元素分析、或与沟道效应技术结合用于晶体分析和深度剖面分析。而电子微探针仅用于样品元素成分分析。

(4) 在实验室大气环境中的可能性分析：由于空气中或氦气中离子束散射较少，在实验室大气环境中采用核微探针分析是可能的。

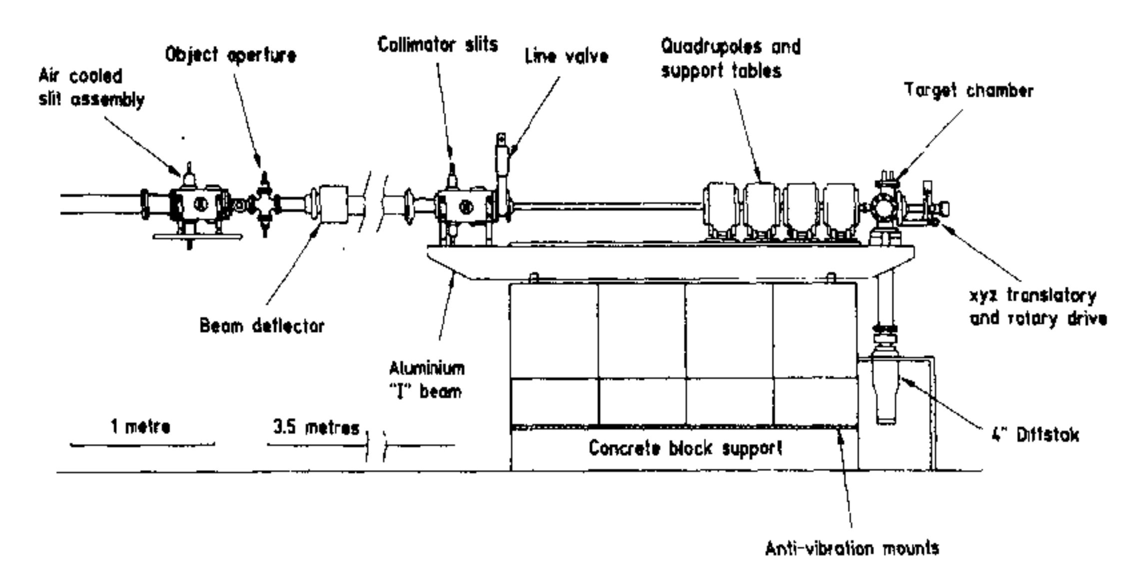


图 17-70 Oxford 微探针束线的普通装置(Watt 等,1982)

图 17-70 是 MeV 核微探针典型的装置图(Watt 等,1982)。MeV 离子束来自于稳定性高的加速器和亮度高的离子源。在离子束撞击靶之前,先用物镜孔把它减小到 20－100μm,再用四极透镜聚焦到几微米。微探针的中心组件就是聚焦四极镜。当先采用核微探针时,不采用附加聚焦的校准束可以得到 10－100μm 的束斑(Williams,1984)。也可以采用静电四极镜(Sie 和 Ryan,1986)。在 Los Alamos,微束设备中采用了超导圈(Maggiore,1980)。由于离子束镜片孔径大 19mm、像差小,所以可接受的角度大。如果采用高温超导圈,在某程度上,装置的复杂性和高费用会降低。

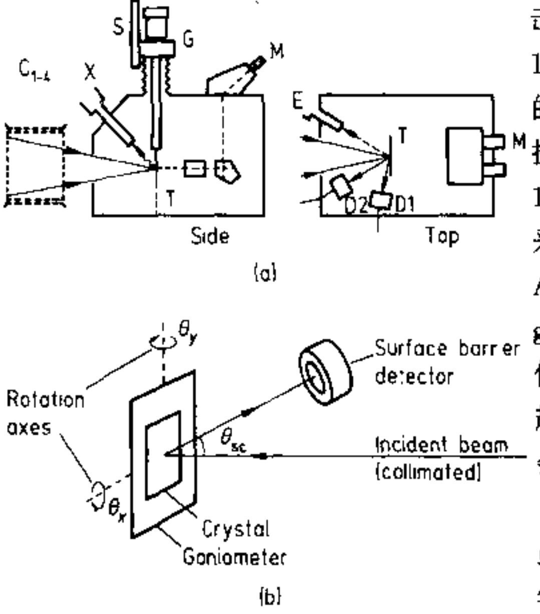


图 17-71 (a)晶体分析的典型微探针扫描和散射室布置示意图。采用线圈 C_{1-4} 使离子来均匀扫描靶线。靶安装在两轴或三轴的测角器 G 上,G 依次安装在转变台 S 上。散射室包括:表面阻碍探测器 D_1 和 D_2,X 射线探测器 X 和二次电子探测器 E。用体视显微镜 M 观察靶;(b)晶体沟道效应调准装置布置示意图;靶可以绕两个互相垂直的轴旋转(Wiliams 等,1988)

如上所述,核微探针正应用于很多领域。虽然核微探针主要应用领域是生物学和医学,但是,随着对新材料、晶体和非晶体分析的兴趣迅速增加,本节我们将强调它在材料科学中的应用。目前,核微探针对材料分析又有了一些新发展。为半导体或其它晶体中进行相衬探测,Mcallum 等开发出了沟道效应相衬显微术(CCM)(Mcallum 等,1983;Williams 等,1988)。同时,又出现了扫描透射离子显微镜(STIM)(Overley 等,1983;Sealook 等,1983)。最近,Cholewa 等提出沟道效应扫描透射离子显微镜(CSTIM)(Cholewa 等,1990)。

• p. 502 •

图 17-71 是典型微探针沟道效应分析的示意图(Williams 等,1988)。核微探针已广泛应用于材料科学的各个领域:半导体、超导体、催化(剂)、(核)聚变装置中第一层间隔壁的研究、航空工业中的焊接检查和核工业中磨损试验和材料研究等(McMilian,1988)。

图 17-72 是单晶体材料微探针分析的例子(Jamieson 等,1991)。把 2MeV 质子束聚焦到 2μm,并沿 YBCO 高温超导体单晶体的〈100〉轴校准。在 400μm×300μm YBCO 单晶体中心处,从 50μm×50μm 区域中得到了背散射质子谱。图中,校准的背散射谱旁是一个随机谱。所采用的总剂量为 0.1μC、探测器立体角为 114msr。插图是从 500μm×500μm 扫描中样品的二次电子图像。

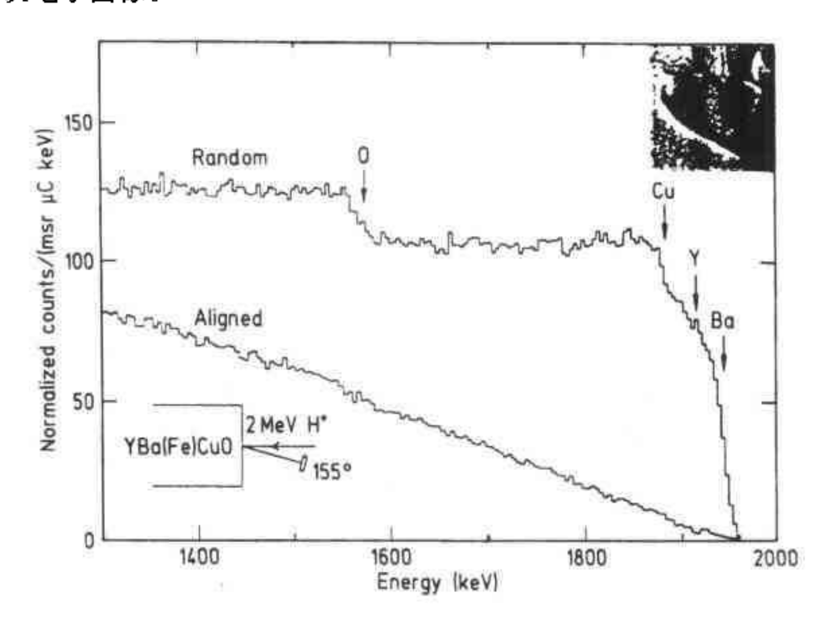


图 17-72 采用直径 2μm 微探针在 400×300μm² YBCO 单晶体中心处 50μm×50μm 区域得到的 2MeV 质子背散射谱。校准谱沿〈100〉轴向(Jamieson 等,1991)

• p. 503 •

图 17-73 反映了单个 YBCO 单晶体的深度信息(Romano 等,1991)。样品固定在有少量硅脂的适当底层上,并装上精确的标准测角器。样品可放在 x 方向或 y 方向上,横向范围为 14mm、精确度为 15μm。把 200 至 300pA 的 2MeV 质子束聚焦至 2μm 并加以校准,样品角分散在两个平面上都低于 0.2°。采用大范围硅表面障碍探测器探测背散射质子。图 17-73(a)是表面下 2μm 处钡原子的(001)调准背散射图;图 17-73(b)中单晶体展示了光学平滑表面。采用(001)轴约 1.0°的临界角半宽,可以观察到晶体的 χ_{min} 约为 3%;说明质量非常好。

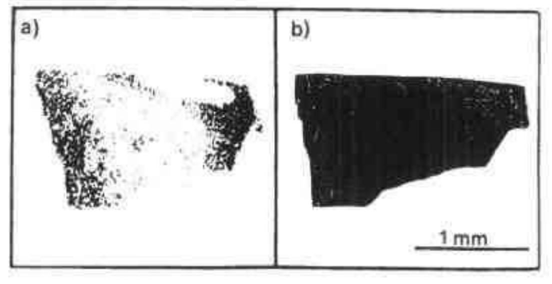


图 17-73 (a) 表面下 2μm 深度处(001)沟道效应质子背散射图;(b)表面基本光滑且平整的 YBCO 单晶体的有关光学显微图(Romano 等,1991)

生物学和医学是应用核微探针的两大领域。很多实验室采用微探针去分析植物、(动

物的)骨和齿、头发、皮、脑、病变肝脏、动脉壁、甚至单细胞。单细胞的元素成分和分布是个基本而又重要的课题。本节篇幅有限不能叙述大量实验细节。图 17-74 是采用核微探针观察单细胞的例子,它反映了核微探针在生物学和医学研究中的重要作用(Legge,1984)。

• p. 504 •

17.7.2 加速器质谱仪(AMS)

众所周知,加速器质谱仪(AMS)也是一种超灵敏的质谱仪;对于同位素比测量,它具有极高的灵敏度,可达 10^{-12} 至 10^{-16}。在多种技术相结合的时候常需要高灵敏度,只有采用加速器才可能使所测量的同位素比低于 10^{-12}。采用 AMS 可以使样品尺寸从一般的几克(用于传统质谱仪)减小到 50μg。表 17-9 是目前 AMS 研究中最常采用的放射-同位素实际灵敏度。也可以高灵敏地测量到痕量元素的稳定-同位素。最近已建立了用于材料科学的加速器质谱仪(Anthony 等,1990)。

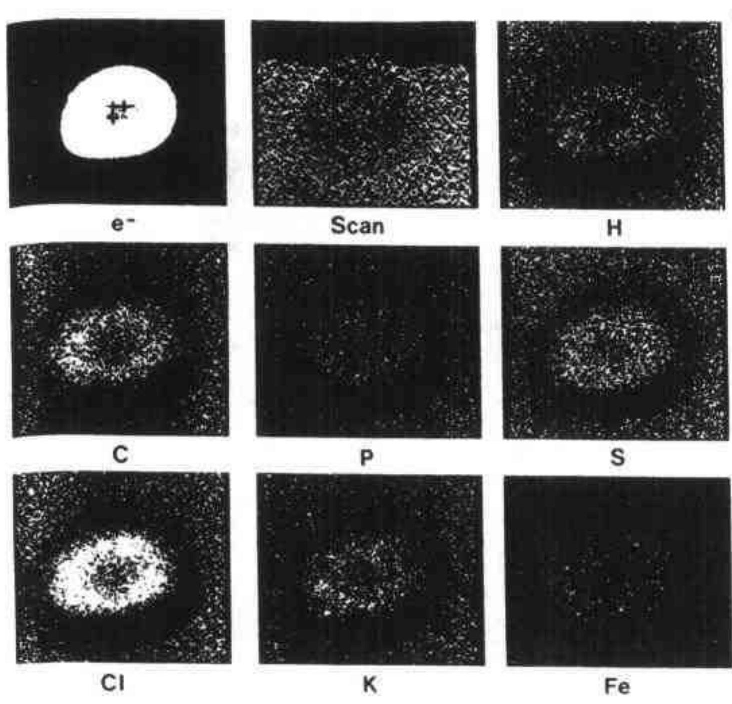


图 17-74 红血球(红血细胞)元素图。在 12μm×10μm 的尼绒薄层区域上直径为 1.5μm 的 150 pA 3 MeV 质子束点扫描 3h。H 和 C 图是向前散射得到的。Cl 3D 扫描和其它元素图是由 PIXE 得到的(Legge,1984)

在很多学科中,痕量元素分析是很重要的。测量痕量和寿命长的放射核素与地球科学有着特殊的关系。痕量放射同位素是由自然(核)裂变、氘核捕捉、或宇宙射线相互作用造成的。然而,约 15 年前,采用 AMS 才可能获得超过每万亿(10^{12})之一的灵敏度。

表 17-9 最常用的稀有同位素 AMS 灵敏度

核素	半衰期	稳定同位素	灵敏度
^{3}H	12.4	H 和 D	10^{-14}
^{10}Be	1.6×10^{6}	^{9}Be	7×10^{-15}
^{14}C	5730	^{12,13}C	3×10^{-16}
^{26}Al	7.2×10^{5}	^{27}Al	1×10^{-14}
^{33}Si	100	$^{28-30}$Si	7×10^{-12}
^{36}Cl	3.1×10^{5}	^{35,37}Cl	2×10^{-16}
^{129}I	1.6×10^{7}	^{127}I	3×10^{-13}
Pt	稳定	Pt	1×10^{-11}

在传统质谱仪中，灵敏度受到分子和同量异位素的干扰限制。原则上，通过增加质量分辨率可以解决这个问题，但是，为了得到高质量分辨率，必须大幅度减小离子源和探测器的倾斜孔，所以离子聚集效率减少了。这样，当所探测元素的丰度比干扰元素低很多量级时，就不能实现质量分辨。

Purser 和 Muller 分别发明了采用带电粒子 MeV 加速器的 AMS(Purser，1976；Muller，1977)。AMS 利用了加速器和核物理中大量独特的技术，摘要如下：

1．当分子离解时，采用剥离法，可以完全把分子离子从质谱中移到高电荷位($q>3$)。虽然原子离子在变成稳定的多电荷离子时会失去很多电子，但是损失了三个或更多电子的分子离子在 10^{-9}s 内却要经受一次库仑爆炸。这种消除干扰分子的有效手段，正是多年来使用的串式加速器中一个基本功能。

2．采用负离子源可以明显抑制同量异位素和分子离子。第一，像传统质谱仪是带正离子源而没有多电荷负离子。第二，有些同量异位素无稳定的负离子。例如，在 ^{14}C 和 ^{14}N 情况下，N^- 离子的不稳定性使所测的同位素比 $^{14}C/^{12}C$ 低于 10^{-16}。

• p. 505 •

3．核物理粒子鉴别方法通常是：采用磁性、静电、截面($E\times M$)分析器、dE/dx、TOF 探测器或重合技术，把不同的质量、能量和电荷状态分析相结合，从而鉴别和计数单个原子的离子。采用附加吸收器或把(E、dE/dx)结合测量就可以完全区分 ^{10}Be 和 ^{10}B。

4．通过把原子离子能量加到 MeV，传统质谱仪中离子散射和电荷变化问题就会大幅度地减少。

5．当能量增加 E，给定横向能量扩散的离子束的有效立体角就变化了 $1/E$；从而增加离子聚集效率 3 或 4 个量级。这时，自动增加的效率比传统分辨率要高几百倍。

图 17-75 是典型的加速器质谱仪示意图(Wolfli，1987)。15－20keV 正的绝离子束轰击样品以用于分析。所产生的负离子作为二次离子在 90°磁分析器中提取和动量分析。然后，离子束穿过计算机控制的快速质量选择器(质量数为 12，13 和 14)，以测量 $^{13}C/^{12}C$ 比。

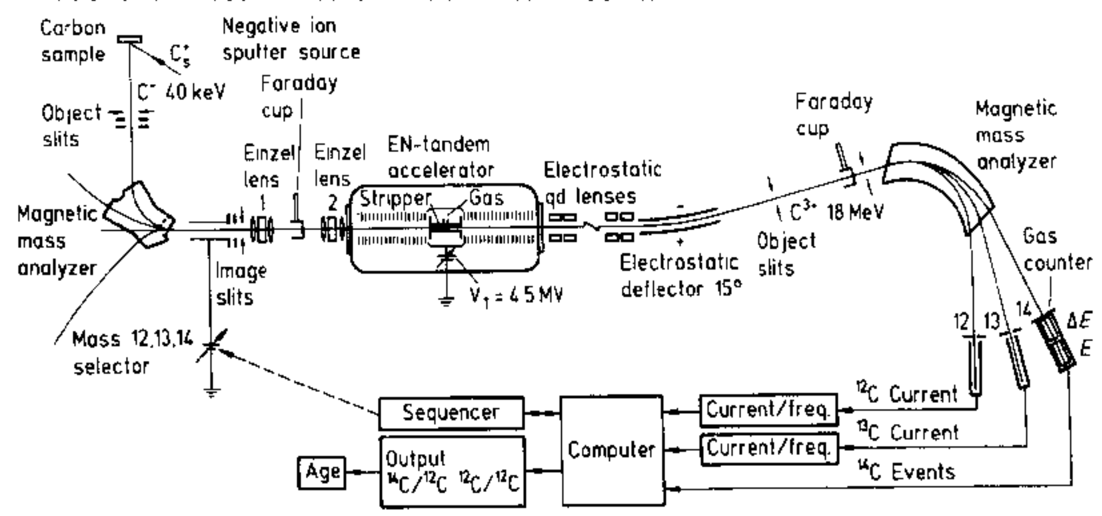


图 17-75　确定 ^{14}C 年代所采用配置中 AMS 设备布置示意图。经过小量修正，该设备还可以用于测量 ^{10}Be、^{26}Al 和 ^{36}Cl。测量 ^{10}Be 时，为消除同量异位素 ^{10}B，把气体吸收器放在气体离化探测器的前面；测量 ^{36}Cl 时，为抑制 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的同位素干扰，需要增加飞行时间探测器(Wolfli，1987)

接着，把所选择的离子束聚焦并射入串式加速器进一步加速。最终，在最大电压 4.5MeV 处，用气体剥离器剥离多个电子的分子和原子离子，从而使分子离解成仅有部分能量的组成体。它们可以从能窗中移走，以用于接下来的质量分析。经过加速器后，15°静电偏转器扫除所有较低能量粒子(离解后的分子部分和较低电位的原子离子)和较高能量粒子(较高电位的离子)，接着把选择好电位、能量(18MeV C^{+3})的离子射入物镜孔和最终磁质量分析器。为探测质量 12，13 和 14 要放置三个聚集器。质量 12 和 13 的聚集器是 Faraday 杯，质量 14 的聚集器是 $dE/dX-E$ 计数望远镜(用于单个离子探测而且有良好的背景分辨率)。所有三个量都采用计算机(带有计算机控制的快速质量选择器)分析；通常用来(几乎同时)确定每个样品的 $^{14}C/^{12}C$ 和 $^{13}C/^{12}C$ 之比，但仍要花费大量时间计数 ^{14}C。

• p. 506 •

极高的灵敏度、样品尺寸的大幅度减少、超过传统质谱仪的时间计数、更好的计数技术等都是新发展的应用。AMS 广泛的应用领域包括：地球科学、宇宙学、考古学、材料科学中痕量元素分析(半导体和其它)、生物学和医学、核物理(长的半衰期、截面、异常粒子)、原子物理和天体物理学。对这种精确工具感兴趣的读者，可以从 1978 年、1981 年、1984 年、1986 年、1987 年和 1990 年国际会议事项中查到更多的信息(Gove，1978；Henning 等，1981；Wolfli 等，1984；Hedges 和 Hall，1986；Wolfli，1987；Yiou 和 Raisbeck，1990)。

17.8 参 考 文 献

Ahlberg, A., Askelson, R., Brune, D., Lorenzen, J. (1975), *Nucl. Instrum. Methods 123*, 385.

Ahlberg, M. S., Leslie, A. C. D., Winchester, J. W. (1978), *Nucl. Instrum. Methods 149*, 451.

Al-Bayati, A. H., Orrman-Rossiter, K. G., Van den Berg, J. A., Armour, D. G. (1991 a), *Nucl. Instrum. Methods 241*, 91.

Al-Bayati, A. H., Orrman-Rossiter, K. G., Van den Berg, J. A., Armour, D. G. (1991 b), *Nucl. Instrum. Methods 249*, 293.

Alexander, R. B., Petty, R. J. (1978), *Phys. Rev B 18*, 981.

Amsel, G., Lanford, W. A. (1984), *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 34*, 435–460.

Amsel, G., Nadai, J. P., D'Artemare, E., David, D., Girad, E., Moulin, J. (1971), *Nucl. Instrum. Methods 92*, 481.

Andersen, J. U. (1967), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 36 (7)*, 1.

Andersen, J. U., Laegsgaard, E. (1972), *Radiation Effects 12 (1–2)*, 3.

Andersen, J. U., Uggerhøj, E. (1968), *Can. J. Phys. 46*, 517.

Andersen, J. U., Uggerhøj, E. (1972), *Radiation Effects 12*, 1.

Andersen, J. U., Andreasen, O., Davies, J. A., Uggerhøj, E. (1971), *Radiation Effects 7*, 25.

Andersen, J. U., Chichinin, N. G., Zhang, Z. H. (1981), *Appl. Phys. Lett. 39*, 758.

Andersen, J. U., Chichinin, N. G., Zhang, Z. H. (1982), *Nucl. Instrum. Methods 194*, 129.

Andersen, J. U., Chichinin, N. G., Timoshinikov, Yu. A., Zhang, Z. H. (1984), *Radiation Effects 83*, 91.

Anthony, J. M., Matteson, S., Duggan, J. L., Elliot, P., Marble, D., McDaniel, F. D., Weathers, D. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B52*, 493.

Appleton, B. R., Feldman, L. C. (1970), in: *Atomic Collision Phenomena in Solids*· Palmer, D. K., Thompson, M. W., Townsend, P. D. (Eds.). Amsterdam: North Holland.

Barbour, J. C., Doyle, B. L., Myers, S. M. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 7005.

Barrett, J. H. (1971), *Phys. Rev. B3*, 1527.

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Phys. B64*, 189.

Behrooz, A. M., Headrick, R. L., Seiberling, L. E., Zurmuhle, R. W. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 28*, 108.

Bench, G., Lefere, H. W., Legge, G. J. F. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B54*, 378.

Besenbacher, F., Andersen, J. U., Bonderup, E. (1980), *Nucl. Instrum. Methods 168*, 1.

Bethe, H. A. (1930), *Ann. Phys. 5*, 325.

Bethge, K., Mader, A., Meyer, J. D. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B56/57*, 806.

Biersack, J. P., Haggmark, L. G. (1980), *Nucl. Instrum. Methods 174*, 257.

Biggerstaff, J. A., Hood, R. F., Scoot, H., McEllistrem, M. T. (1962), *Nucl. Phys. 36*, 631.

Blanpain, B., Revesz, P., Doolittke, L. R., Purser, K. H., Mayer, J. W. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B 34*, 459.

Blewer, R. S. (1973), *Appl. Phys. Lett. 23 (1)*, 593.

Bloch, F. (1933), *Ann. Phys. 16*, 285.

Bøgh, E. (1967), *Phys. Rev. Lett. 19*, 61.

Bøgh, E. (1968), *Can. J. Phys. 46*, 653.

Bøgh, E. (1973), *Channeling, Theory, Observation and Applications:* Morgan, D. V. (Ed.). New York: Wiley, p. 435.

Bøgh, E., Stensgaard, I. (1978), *Phys. Lett. A 65*, 357.

Bohr, N. (1915), *Phil. Mag. 30*, 581.

Bonderup, E., Hvelplund, P. (1971), *Phys. Rev. A4*, 562.

Bozoian, M. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 56/57*, 740.

Bozoian, M., Hubbard, K. M., Nastasi, M. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B51*, 311.

Braga Marcazzan, G. M., Caruso, E., Cereda, E., Redaelli, P., Bacci, P., Ventura, A., Lombardo, G. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 22*, 305.

Brice, D. K. (1975), *Ion Implantation, Range and Energy Deposition Distribution.* New York: Plenum.

Bruel, M., Moissier, M., Ligeon, E. (1973), *J. Radioanal. Chem. 17*, 79.

Bugeat, J. P., Chami, A. C., Ligeon, E. (1976), *Phys. Lett. 58 A*, 127.

Cahill, T. A. (1980), *Ann. Rev. Nucl. Prat. Sci. 30*, 211.

Cahill, T. A., Ashbaugh, L. L., Barone, B. B., Feeney, R. A., Flochini, R. G., Goodart, C. (1977), *J. Air Poll. Contr. Ass. 27*, 675.

Cahill, T. A., Eldred, R. A., Wallace, D., Kusto, B. H. (1987 a), *Nucl. Instrum. Methods B 22*, 296.

Cahill, T. A., Feeney, P. J., Eldred, R. A. (1987 b), *Nucl. Instrum. Methods B 22*, 344.

Calgno, L., Foti, G. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 288.

Cameron, J. R. (1953), *Phys. Rev. 90*, 839.

Campbell, J. L. (1977), *Nucl. Instrum. Methods 142*, 263.

Campbell, J. L., Herman, A. W., MacNelles, L. A., Orr, B. H., Eilloughby, R. A. (1973), *Adv. X-ray Anal. 17*, 457.

Carstanjen, H. D. (1980), *Phys. Status Solidi A 59*, 11.

Chen, J., Guo, Y., Li, H., Ren, C., Tang, G., Wang, X., Yang, F., Yao, H. (1981), *Nucl. Instrum. Methods 181*, 269.

Cheng, H. S., Lee, X. Y., Yang, F. J. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 56/57*, 749.

Chevarier, A., Chevarier, N. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 1.

Chevarier, A., Chevarier, N., Chiodelli, S. (1981), *Nucl. Instrum. Methods 189*, 525.

Chevarier, A., Chevarier, N., Stern, M., Lamouche, D., Clechet, P., Martin, J. R., Person, P. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 13*, 207.

Cholewa, M., Bench, G., Legge, G. J. F. (1990), *Appl.*

Phys. Lett. 56, 1236.

Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 405.

Chu, W. K. (1976), *Phys. Rev. A 13*, 2057.

Chu, W. K. (1980), *Laser and Electron Beam Processing of Electronic Materials:* Anderson, C. L., Keller, G. C., Rozgonyi, G. A. (Eds.). Pennington, NJ: Electrochemical Society, p. 361.

Chu, W. K. (1989), *Radiation Effects and Defects in Solids 108*, 125.

Chu, W. K., Powers, D. (1972), *Phys. Lett. 38 A*, 267.

Chu, W. K., Wu, D. T. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B 35*, 518.

Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M.-A., Buck, T. M., Amsel, G., Eisen, F. H. (1973), *Thin Solid Film 17*, 1.

Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M.-A. (1978), *Backscattering Spectrometry*. Orlando, FL: Academic Press.

Chu, W. K., Saris, F. W., Chang, C. A., Lubdecke, R., Esaki, L. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 1999.

Chu, W. K., Pan, C. K., Chang, C. A. (1983), *Phys. Rev. B 28*, 4033.

Chu, W. K., Ellison, J. A., Picraux, S. T., Biefeld, B. M., Osbourn, G. C. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 125.

Chu, W. K., Allen, W. R., Ellison, J. A., Picraux, S. T. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 13*, 39.

Chu, W. K., Allen, W. R., Picraux, S. T., Ellison, J. A. (1960), *Phys. Rev. B 42*, 5923.

Cohen, B. L., Fink, C. L., Degnan, J. H. (1972), *Appl. Phys. 43*, 19.

Cookson, J. A. (1979), *Nucl. Instrum. Methods 165*, 477.

Cookson, J. A. (1981), *Nucl. Instrum. Methods 181*, 115.

Cookson, J. A., Ferguson, A. T. G., Pilling, F. D. (1972), *J. Radioanal. Chem. 12*, 39.

Csepregi, L., Mayer, J. W., Sigmon, T. W. (1976), *Phys. Rev. Lett. 29*, 92.

Csepregi, L., Kennedy, E. F., Gallagher, T. J., Mayer, J. W., Sigmon, T. W. (1977), *J. Appl. Phys. 48*, 4241.

Culbertson, R. J., Feldman, L. C., Silverman, P. J., Boehn, H. (1981), *Phys. Rev. Lett. 47*, 657.

David, D., Amsel, G., Boisot, P., Chambert, G. (1975), *J. Electrochem. Soc. 122*, 388.

Davies, J. A., Sims, G. A. (1961), *Can. J. Chem. 39*, 601.

Davies, J. A., Friesen, J., McIntyre, J. D. (1960), *Can. J. Chem. 38*, 1536.

Davies, J. A., Jackson, D. P., Matsunami, N., Norton, P. R., Anderson, J. U. (1978), *Surf. Sci. 78*, 274.

Davies, J. A., Jackman, T. E., Jackson, D. P., Norton, P. R. (1981), *Surf. Sci. 109*, 20.

Deconninck, G., Demortier, G. (1972), *J. Radioanal. Chem. 12*, 189.

Döbeli, M, Haubert, P. C., Tombrello, H., Chyi, J.-I., Huang, D., Morkoc, H. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B 52*, 72.

Domeij, B., Björkquvist, K. (1965), *Phys. Lett. 14(2)*, 127.

Doolittle, L. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 227.

Doolittle, L. R. (1989), *High Energy and Heavy Ion Beams in Materials Analysis*, 175.

Doyle, B. L., Peercuy, P. S. (1979), *Appl. Phys. Lett. 34*, 811.

Doyle, B. L., Brice, D. K. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B 35*, 301.

Duckworth, R. G., Harper, R. E., Jeynos, C. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 272.

Eisen, F. H. (1973), *Channeling:* Morgan, D. V. (Ed.). New York: Wiley, Chap. 14.

Eisen, F. H., Mayer, J. W. (1976), *Treatise on Solid State Chemistry 6 B, Surface II:* Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum, Chap. 2.

Ellison, J. A., Picraux, S. T., Allen, W. R., Chu, W. K. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 7290.

Feidenhans'l, R., Stensgaard, I. (1982), *Surf. Sci. 118*, L263.

Feldman, L. C., Mayer, J. W., Picraux, S. T. (1982), *Materials Analysis by Ion Channeling*. New York: Academic Press, p. 75.

Finstad, T. G., Chu, W. K. (1988), in: *Analytical Techniques for Thin Films:* Tu, K. N., Rosenberg, R. (Eds.). San Diego: Academic Press, pp. 391–447.

Firsov, O. B. (1957), *Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 33*, 696; *Soviet Phys. JETP 6*, 539.

Fischer, B. E. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 54*, 401.

Folkmann, F. (1975), *J. Phys. E: Sci. Instrum. 8*, 429.

Frenken, J. W. M., Van der Veen, J. F., Allan, G. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 1876.

Frerichs, H. P., Kalbitzer, S. (1984), *Radiation Effects 83*, 135.

Geiger, H., Marsdon, E. (1913), *Phil. Mag. 25*, 606.

Gemmell, D. S. (1974), *Rev. Mod. Phys. 46*, 129.

Gleit, C. E., Holland, W. D. (1962), *Anal. Chem. 34*, 1454.

Goldschmidt, H. J. (1967), *Interstitial Alloys*. London: Butterworths.

Golicheff, I., Loeuiliet, M., Engelmann, Ch. (1972), *J. Radioanal. Chem. 12*, 233.

Golovnya, V. Y., Klyucharev, A. P., Shilyaev, B. A., Shlyakhov (1967), *Soviet J. Nucl. Phys. 4*, 547.

Gove, H. E. (Ed.) (1978), *Proc. First Conf. Radiocarbon Dating with Accelerators*. Rochester, USA: University of Rochester.

Green, P. F., Mills, P. J., Kramer, E. J. (1986), *Polymer 27*, 1063.

Grime, G. M., Watt, F. (Eds.) (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 30*.

Grime, G. W., Dawsom, M., Marsh, M., McArthur, I. C., Watt, F. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 54*, 52.

Groleau, R., Gujrathi, S. C., Martin, J. P. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 11.

Gujrathi, S. C., Aubry, P., Lemay, L., Martin, J. P. (1987), *Can. J. Phys. 65*, 950.

Hansson, H. C., Nyman, S. (1985), *Environ. Sci. Technol. 19*, 1110.

Harris, J. M., Nicolet, M.-A. (1975), *Phys. Rev. B 11*,

1013; *J. Vac. Sci. Technol. 12*, 439.
Harrison, S. H., LaFleur, P. D. (1975), *Anal. Chem. 47*, 1685.
Hedges, R. E. M., Hall, E. T. (Eds.) (1986), *Proc. Workshop Techniques in Accelerator Mass Spectrometry*, Oxford, UK.
Henning, W., Kutschera, W., Smither, R. K., Yntena, J. L. (Eds.) (1981), *Proc. Symp. Accelerator Mass Spectrometry, Report ANL/PHY-81-1 (1981)*. Argonne, U.S.A.: Argonne National Laboratory.
Hofsäss, H., Lindner, G., Winter, S., Besold, B., Recknagel, E. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 13*, 71.
Hofsass, H. C., Parikh, N. R., Swanson, M. L., Chu, W. K. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B 45*, 151.
Hofsass, H. C., Parikh, N. R., Swanson, M. L., Chu, W. K. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 58*, 49.
Howe, L. M., Swanson, M. L., Davies, J. A. (Eds.) (1983), *Methods of Experimental Physics 21*. New York: Academic Press.
Horn, K. M., Lanford, W. A. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B 45*, 256.
Hounayer, A., Hinrischen, P. F., Gujrathi, S. C., Martin, J. P., Monaro, S., Lessard, L., Oxorn, K., Janicki, C., Brehner, J., Belhadfa, A., Yellon, A. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 125.
Hounayer, A., Hinrischen, P. F., Gujrathi, S. C., Martin, J. P., Monaro, S., Lessard, L., Oxorn, K., Janicki, C., Brehner, J., Belhadfa, A., Yellon, A. (1987), *Nucl. Instrum. Methods 24/25*, 643.
Hubbard, K. M., Martin, J. A., Muenchausen, R. E., Tesmer, J. R., Nastasi, M. (1990), in: *High Energy and Heavy-Ion Beam in Materials Analysis*: Tesmer, J. R., Nastasi, M., Maggiore, C. J., Barbour, J. C., Mayer, J. W. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society.
Hyvonen-Dabek, M., Raisanen, J., Dabek, J. T. (1982), *J. Radioanal. Chem. 63*, 163.
Ingemarsson, P. A., Ericsson, T., Posswnert, G., Wappling, R. (1989), *Hyperfine Interactions 46*, 549.
Ishii, K., Hamanaka, H., Morita, S., Ohura, M., Yamamoto, Y., Awaya, Y. (1989), *Vacuum 39*, 97.
Jacobson, D. C., Poate, J. M., Olson, G. L. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48 (2)*, 118.
Jaksic, M., Watt, F., Grime, G. W., Cereda, E., Braga Marcazzan, G. M., Valkovic, V. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 56*, 699.
Jamieson, D. N., Brown, R. A., Ryan, C. G., Williams, J. S. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 54*, 213.
Jensen, B., Nelson, J. W. (1974), *Proc. 2nd Int. Conf. Nucl. Methods Environ. Res.*, Columbia, Missouri, USA (1974).
Jenson, K., Farlow, G. C. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 59/60*, 643.
Jeynes, C., Bolt, M., Simons, J. G. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 275.
Jiang, H., Whitlow, H. J., Östling, M., Neimi, E., d'Heurle, F. M., Petersson, C. S. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 567.
Johansson, T. B., Akselsson, R., Johansson, S. A. E. (1970), *Nucl. Instrum. Methods 84*, 141.
Jolly, R. K., White, H. B. (1971), *Nucl. Instrum. Methods 97*, 103.
Jondt, F. C., Purser, K. H., Kubo, H., Schenk, E. A. (1974), *J. Histochemistry and Cytochemistry 22*, 1.
Jousten, K., Kalbitzer, S. (1987), *Radiation Effects 104*, 57.
Kaji, H., Shiorawa, T., Ishii, K., Romita, S., Kamiya, M., Sera. K., Tawara, H. (1977), *Nucl. Instrum. Methods 142*, 21.
Klein, S. S. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 464.
Klink, C., Foss, M., Stensgaard, I., Besenbacher, F. (1991), *Nucl. Instrum. Methods 251/252*, 841.
Kudo, H. (1978), *Phys. Rev. B 11*, 5995.
Kuk, Y., Feldman, L. C. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 5811.
Lauritsen, T., Ajzenbergselove, F. (1962), *Nucl. Data Sheets for ^{20}Ne*, sets 5 and 6. Washington: National Academy of Science, National Research Council, p. 307.
Leavitt, J. A., McIntyre, L. C. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B 56/57*, 734.
Leavitt, J. A., McIntyre, L. C., Stoss Jr., P., Ashbough, M. D., Dezfouly, D., Arjomandy, B., Hinedi, M. F., Van Zijee, G. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B 35*, 333.
Leavitt, J. A., McIntyre, L. C., Stoss Jr., P., Oder, J. G., Ashbough, M. D., Dezfouly-Arjomandy, B., Yang, Z.-M., Lin, Z. (1989), *Nucl. Instrum. Methods B 40/41*, 776.
L'Eucyler, J., Brassard, C., Cardinal, C., Chabbal, J., Deschenes, L., Labrie, J. P., Terreault, B., Martel, J. G., St. Jaques, J. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 381.
Legge, G. J. F. (1982), *Nucl. Instrum. Methods 187*, 243.
Legge, G. J. F. (1984), *Nucl. Instrum. Methods B3*, 561.
Leitoila, A., Wakita, A., Sigmon, T. W., Gibbons, J. F. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 4399.
Ligeon, E., Bontemps, A. (1972), *J. Radioanal. Chem. 12*, 335.
Lindhard, J. (1965), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34 (14)*, 1.
Lindhard, J., Scharff, M. (1953). *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 27 (15)*.
Lindner, G., Hofsäss, H., Winter, S., Besold, B., Recknagel, E., Weyer, G., Petersen, J. W. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57 (18)*, 2283.
Liu Jiarui, Zhu Peiran, Feng Aiguo, Li Dawan (1987), *Chinese Phys. Lett. 4*, 249.
Liu Jiarui, Zhu Peiran, Feng Aiguo, Li Dawan (1989), *Vacuum 39*, 121.
Lu Xiting, Xie Yuan, Zheng Zonshuang, Jian Weilin, Jiarui Liu (1989), *Nucl. Instrum. Methods B 43*, 565.
Luomajärvi, M. I., Rauhala, M., Hautala, M. (1985), *Nucl. Instrum. Methods B 9*, 255.
Lugujjo, E., Mayer, J. W. (1973), *Phys. Rev. B 7*, 1782.
Lurio, A., Keller, J., Chu, W. K. (1978), *Nucl. Instrum. Methods 149*, 387.
Maggiore, K. G. (1980), *Scann. Electr. Microsc. 1*, 439.

Maier, K., Flik, G., Seeger, A., Herlach, D., Rempp, H., Jünemann, G., Carstanjen, H. D. (1982), *Nucl Instrum. Methods 194*, 159.

Martin, F. W. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B54*, 64.

Martin, J. A., Nastasi, M., Tesmer, J. R., Maggiore, C. J. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 2177.

Maurel, B., Dieumegard, D., Amsel, G. (1972), *J. Electrochem. Soc. 119*, 1715.

Mayer, J. W., Rimini, E. (1977), *Ion Beam Handbook for Material Analysis*. New York: Academic Press.

McCallun, J. C., McKenzie, C. D., Lucas, J. S., Rossiter, K. G., Short, K. T., Williams, J. S. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 827.

McMillan, J. W. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B30*, 474.

Mendenhall, M. H. (1985), *Nucl. Instrum. Methods B10/11*, 596.

Merz, L. Z., Feldman, L. C., Mingay, D. W., Augustyniak, W. M. (1971), in: *Ion Implantation in Semiconductors:* Ruge, I., Graul, J. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, p. 182.

Meyer, L (1971), *Phys. Status Solidi B44*, 253.

Mezey, G., Gyulai, J., Nagg, T., Kotai, E., Manuaba, A. (1976), in: *Ion Beam Surface Layer Analysis:* Meyer, O., Linker, G., Kappeler, F. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 303.

Mills, J. P., Green, P. F., Palmstrom, C. J., Mayer, J. W., Kramer, E. J. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 958.

Mitchell, R. I., Pilcher, J. M. (1959), *Ind. Eng. Chem. 15*, 1039.

Moller, W., Hufschmidth, M., Kamke, D. (1977), *Nucl. Instrum. Methods 140*, 157.

Moore, J. A., Mitchell, I. V., Hollis, M. J., Davis, J. A., Howe, L. M. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 52.

Moreau, N. C., Knystautas, E. J. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 111.

Muller, R. A. (1977), *Science 196*, 489.

Nagata, S., Yamaguchi, S., Fujimo, Y., Hori, Y., Sugiyama, N., Kamada, K. (1985), *Nucl. Instrum. Methods B6*, 533.

Narusawa, T., Gibson, W. M., Tornquist, E. (1982), *Surface Sci. 114*, 331.

Norscher, C., Brenner, K., Knauf, R., Schmidt, N (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 116.

Olson, G. L. (1985). *Materials Research Society Proceeding 35*, 25.

Osbourn, G. C., Biefeld, R. M., Gourley, P. L. (1982), *Appl. Phys. Lett. 41*, 172.

Östling, M., Petersson, C. S. (1984), *Nucl. Instrum. Methods B4*, 88.

Overley, J. C., Connolly, R. C., Sieger, G. E., MacDonald, J. D., Lefevre, H. H. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 43.

Pan, C. K., Zheng, D. C., Finstad, T. G., Chu, W. K., Speriosu, V. S., Nicolet, M.-A., Bawet, J. M. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1270.

Parikh, N. R., Frey, E. C., Hofsass, H. C., Swamson, M. L., Downing, R. G., Hossain, T. Z., Chu, W. K. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B45*, 70.

Patnaik, B. K., Barros Leite, C. V., Baptista, G. B., Schweikert, E. A., Cocke, D. L., Quinones, L., Magnussen, N. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B35*, 159.

Petersen, J. W., Andersen, J. U., Damgaard, S., Stensgaard, I., Tang, J. Y., Wey, G., Zhang, Z. H. (1981), *Hyperfine Interactions 10*, 989.

Petrascea, M., Beceanu, I., Branucus, I., Buta, A., Grame, C., Lazar, I., Mihai, I., Petrovic, M., Simom, V., Mihaila, M., Gita, I. (1984), *Nucl. Instrum. Methods B4*, 396.

Picraux, S. T. (1981), *Nucl. Instrum. Methods 182/183*, 413.

Picraux, S. T., Brown, W. L., Gibson, W. M. (1972), *Phys. Rev. B6*, 1382.

Picraux, S. T., Rimini, E., Foti, G., Campisano, S. U. (1978), *Phys. Rev. B18*, 2078.

Picraux, S. T., Follstatodt, P. M., Baeri, P., Campisano, S. U., Foti, G., Rimini, E. (1980), *Radiation Effects 49*, 75.

Picraux, S. T., Dowson, L. R., Osbourn, G. C., Chu, W. K. (1983), *Appl. Phys. Lett. 43*, 1020.

Picraux, S. T., Allen, W. R., Biefeld, R. M., Ellison, J. A., Chu, W. K. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 2355.

Picraux, S. T., Biefeld, R. M., Allen, W. R., Chu, W. K., Ellison, J. A. (1988), *Phys. Rev. B38*, 11086.

Pieper, A. G., Theus, R. B. (1972), *NRL Memorandum Report No. 2394*. Washington, D.C.: Naval Research Laboratory.

Pluis, B., Riemersma, A. J., Van der Gon, A. W. D., Van der Veen, J. F. (1990), *Nucl. Instrum. Methods 239*, 265.

Pretorius, R., Coetzee, P. (1972), *J. Radioanal. Chem. 12*, 301.

Purser, K. H. (1976), *US Patent 4037100* (filed March 1, 1976; issued July 19, 1977).

Quèrè, Y. (1968), *Phys. Status Solidi A30*, 713.

Quèrè, Y. (1968), *Ann. Phys. 5*, 105.

Rauhala, E. (1984), *J. Appl. Phys. 56*, 3324.

Rauhala, E. (1985), *Nucl. Instrum. Methods B12*, 477.

Rauhala, E. (1989), *Nucl. Instrum. Methods B40/41*, 790.

Rauhala, E., Keinonen, J., Järvinen, R. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52 (18)*, 1520.

Rauhala, E., Saarilaht, J., Nath, N. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B61*, 83.

Rechtin, M. D., Pronko, P. P., Foti, G., Csepregi, L., Kenndy, E. F., Mayer, J. W. (1978), *Phil. Mag. A37*, 605.

Rehn, L. E., Sharma, R. P., Baldo, P. M., Liu, J. Z. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B48*, 200.

Ren Menmei, Feng Aigou, Zhu Peiran, Liu Jiarui, Li Dawan (1990), *Nuclear Science and Techniques 1*, 93–98.

Rigo, S., Amsel, G., Croset, M. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 2800.

Robinson, M. T., Oen, O. S. (1963), *Appl. Phys. Lett. 2*, 30; (1963), *Phys. Rev. 132*, 2385.

Romano, L. T., Breese, M. B. H., Grime, G. W., Watt, G. (1991), *Nucl. Instrum. Methods B54*, 234.

Ross, G. G., Terreault, B., Gobeil, G., Boucher, C., Veilleux, G. (1984), *J. Nucl. Mater. 128/129*, 730.

Rowe, W. A., Yates, K. P. (1963), *Anal. Chem. 35*,

368.
Rutherford, E. (1911), *Phil. Mag. 21*, 669.
Saris, F. W., Chu, W. K., Chang, C. A., Ludeke, R., Esaki, E. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 931.
Scanlon, P. J., Farrell, G., Ridgway, M. C., Valzadeh, R. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 16*, 479.
Sealock, R. M., Mazzolini, A. P., Legge, G. J. F. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 218*, 217.
Seiberling, J. E. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 24/25*, 526.
Shadoan, D. J., Barone, J. B., Cahill, T. A. (1982), *Nucl. Instrum. Methods 181*, 503.
Sharma, R. P., Rehn, L. E., Baldo, P. M., Liu, J. Z. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 9287.
Sharma, R. P., Rehn, L. E., Baldo, P. M., Liu, J. Z. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2869.
Sie, S. H., Ryan, C. G. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 664.
Sigmond, P., Winterborn, K. B. (1974), *Nucl. Instrum. Methods 119*, 541; (1975), *Nucl. Instrum. Methods 125*, 491.
Simms, P. C., Rickey, F. A., *U.S. Environmental Protection Agency Report EPA-600/1-78-058*.
Sjontoft, E. (1979), *Nucl. Instrum. Methods 163*, 519.
Skeldon, P., Shimizu, K., Thompson, G. E., Wood, G. C. (1983), *Surface and Interface Analysis 5 (6)*, 252.
Smeenk, R. G., Tromp, R. M., Saris, F. W. (1980), *Surf. Sci. 91*, 218.
Smith, R. J., Van der Gon, A. W. D., Van der Veen, J. F. (1990), *Nucl. Instrum. Methods 233*, 103.
Stensgaard, I., Feldman, L. C., Silverman, P. J. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 247.
Stensgaard, I., Feidenhans'l, R., Sørensen, J. E. (1983), *Surf. Sci. 128*, 281.
Suni, I., Goltz, G., Grimaldi, M. G., Nicolet, M.-A., Lau, S. S. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40*, 269.
Svendsen, L. G., Hertel, N., Sorensen, G. (1981), *Nucl. Instrum. Methods 191*, 414.
Sweeny, W. E., Marion, J. B. (1968), *Phys. Rev. 182*, 1007.
Terreault, B., Lecroux, M., Martel, J. G., Jacues, R. St., Brassard, S., Cardinal, C, Chabbal, J., Dechenes, D., Labrie, J. P., L'Ecuyer, J. (1976), *Adv. Chem. Ser. 158*, 295.
Terreault, B., Martel, J. G., St.-Jacques, R. G. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14*, 492.
Themner, K., Malmquist, K. G. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 404.
Thomas, J. P., Engerran, J., Tousset, J. (1975), *J. Radioanal. Chem. 25*, 163.
Thomas, J. P., Fallavier, M., Ziani, A. (1986), *Nucl. Instrum. Methods B 15*, 443.
Tromp, R. M., Smeenk, R. G., Saris, F. W. (1981), *Surf. Sci. 104*, 13.
Turkenburg, W. C., Soszka, W., Saris, F. W., Kersten, H. H., Colenbrander, B. G. (1976), *Nucl. Instrum. Methods 132*, 587.
Turos, A., Meyer, O. (1984), *Nucl. Instrum. Methods B 4*, 92.
Uggerhøj, E. (1966), *Phys. Lett. 22 (4)*, 382.
Uggerhøj, E., Andersen, J. U. (1968), *Can. J. Phys. 46*, 543.
Van der Veen, J. F. (1985), *Surf. Sci. Rep. 5*, 199.
Van der Veen, J. F., Smeenk, R. G., Tromp, R. M., Saris, F. W. (1979), *Surf. Sci. 79*, 212.
Vis, R. D. (1985), *The Proton Microprobe: Applications in the Biomedical Field*, Boca Raton, FL: CRC Press.
Watjen, U. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 22*, 29.
Watson, R. L., McNeal, C. J., Jenson, F. E. (1974), *Adv. X-Ray Anal. 18*, 288.
Watt, F., Grime, G. W., Blower, G. D., Takas, J. (1982), *Nucl. Instrum. Methods 197*, 65.
Watt, F., Grime, G. W. (1987), *Principles and Applications of High-Energy Ion Microprobe*. Bristol: Adam Hilger.
Weber, G., Robaye, G., Delbrouck, J. M., Roelandts, I., Dideberg, O., Bartsch, P., de Pauw, M. C. (1980), *Nucl. Instrum. Methods 168*, 551.
Wehner, G. K. (1955), *Adv. in Electro. 7*, 239.
Weller, M. R., Mendenhal, M. H., Haubert, P. C., Döbeli, M., Tombrello, T. A. (1989), in: *High Energy and Heavy-ion Beam in Materials Analysis:* Tesmer, J. R., Nastasi, M., Maggiore, C. J., Barbour, J. C., Mayer, J. W. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society.
Westmoreland, J. E., Mayer, J. W., Eisen, F. H., Welch, B. (1970), *Radiation Effects 6*, 161.
Whitlow, H. J., Posnert, G., Petersson, C. S. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 27*, 448.
Whitlow, H. J. (1989), in: *High Energy and Heavy Ion Beams in Materials Analysis:* Tesmer, J. R., Nastasi, M., Maggiore, C. J. Barbour, J. C., Mayer, J. W. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society, pp. 73-85.
Whitlow, H. J., Andersson, A. B. Ch., Petersson, C. S. (1989), *Nucl. Instrum. Methods B 36*, 53.
Wichert, Th., Lindner, G., Deicher, M., Recknagel, E. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 7467.
Wijngaarden, A., Miremadi, B., Baylis, W. E. (1971), *Can. J. Phys. 49*, 2440.
Williams, E. T. (1984), *Nucl. Instrum. Methods B 3*, 211.
Williams, J. S. (1975), *Nucl. Instrum. Methods 126*, 205.
Williams, J. S., McCallun, J. C., Brown, R. A. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B 30*, 480.
Winter, S., Blässer, S., Hofsäss, H., John, S., Lindner, G., Wahl, U., Recknagel, E. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B 48*, 211.
Wolfli, W. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B 29*, 1.
Wolfli, W., Polach, H. A., Andersen, H. H. (Eds.) (1984), *Proc. 3rd Int. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Nucl. Instrum. Methods B 5*, 91–488.
Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908.
Wu Shiming, Li Minqian, Sheng Kanglong, Liu Changshi, Zhang Jiahua (1990), *Nuclear Techniques 13*, 607.
Yiou, F., Raisbeck, G. (Eds.) (1990), *Proc. 5th Int. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Nucl. Instrum. Methods B 52*, 211–640.

Yu, K. M., Jorklevic, J. M., Haller, E. E. (1988), *Nucl. Instrum. Methods B30*, 551.
Yu, N., Ma, K. B., Chu, W. K. (1991), *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B 59/60*, 1409.
Ziegler, J. F. (1978), *Helium: Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter*. New York: Pergamon.
Ziegler, J. F., Chu, W. K. (1974), *Atomic Data and Nuclear Data Table 13*, 463.
Ziegler, J. F. et al. (1978), *Nucl. Instrum. Methods 149*, 19.
Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, U. (1985), *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon.

一般阅读资料

Chu, W., Mayer, J. W. (1978), *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press.
Feldman, L. C., Mayer, J. W., Picraux, S. T. (1982), *Material Analysis by Ion Channeling*. New York: Academic Press.
Johansson, S. A. E., Campbell, J. L. (1988), *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. New York: Wiley.
Mayer, J. W., Rimini, E. (1977), *Ion Beam Handbook for Material Analysis*. New York: Academic Press.
Tesmer, J. R., Maggiore, C. J., Nastasi, M., Barbour, J. C., Mayer, J. W. (Eds.) (1989), *High Energy and Heavy Ion Beams in Materials Analysis*. Pittsburgh PA: Materials Research Society.
Thomas, J. R., Cachard, A. (1976), *Material Characterization Using Ion Beams*. New York: Plenum Press.
Ziegler, J. F. (1975), *New Uses of Ion Accelerators*. New York: Plenum Press.

18　场离子显微学和原子探针分析

Alfred Cerezo and George Smith
Department of Materials，University of Oxford，Parks Road，Oxford. U. K.
（任大刚　译）

目录

18.1　引言 …… 448
18.2　场离子显微学 …… 448
18.2.1　场离子显微学原理 …… 448
18.2.2　试样制备 …… 449
18.2.3　成像原理 …… 449
18.2.4　放大率和分辨率 …… 451
18.2.5　场蒸发 …… 452
18.2.6　像衬度 …… 453
18.3　原子探针分析 …… 454
18.3.1　飞行时间质谱计 …… 454
18.3.2　仪器设计 …… 455
18.3.3　能量亏损和能量补偿 …… 457
18.3.4　空间分辨和分析体积 …… 457
18.3.5　分析的准确度和精度 …… 459
18.3.6　原子面的深度剖析 …… 459
18.3.7　成分剖析的统计分析 …… 460
18.3.8　半导体的分析：脉冲激光原子探针 …… 462
18.3.9　成像原子探针 …… 463
18.4　位置灵敏原子探针 …… 463
18.4.1　位置灵敏探测器 …… 463
18.4.2　亚纳米分辨的元素图像化 …… 464
18.4.3　选区和选体积分析 …… 465
18.4.4　原子尺度形貌的三维重构 …… 467
18.4.5　复杂纳米结构的图像化 …… 467
18.4.6　拓扑和形态的表征 …… 468
18.5　应用 …… 468
18.5.1　纳米尺度相化学 …… 469
18.5.2　有序化和位置占据 …… 470
18.5.3　调幅分解 …… 471

18.5.4 成核和生长…………………………………………………………… 471
18.5.5 偏析和点阵缺陷……………………………………………………… 475
18.5.6 表面研究……………………………………………………………… 476
18.5.7 多层材料……………………………………………………………… 479
18.6 将来发展方向………………………………………………………… 480
18.7 参考文献……………………………………………………………… 483

符号与缩语表

c	成分
d	原子探针中飞行长度
e	电子电荷
F	电场
I	电离势
k	与试样形状及所加电压有关系的因子，取整数
M	场离子显微镜放大倍数
m	蒸发离子的质量
$m/\Delta m$	原子探针中质谱分辨
N	在原子探针分析中原子总数
n	蒸发离子的电荷
n_s	在原子探针分析中溶质原子数
$P(n_s,N)$	在 N 个原子中测定 n_s 个溶质原子的几率
P_a	在调幅分解材料中成分变化的幅度
Q_0	零电场条件下试样表面原子的电离能
Q_w,Q_s,Q_z	楔-带阳极上测量的电荷
R	摩尔气体常数
$R(k)$	自相关函数
r	试样端面半径
t	在原子探针中测量蒸发离子的飞行时间
T	温度
v	蒸发离子速度
V_0	电压
x_0	蒸发离子最大势垒的位置
x_c	场电离的临界距离
β	径向投影和实际投影之间的缩小因子
δ	场离子显微镜分辨率
Λ	试样上原子升华能
Σ	晶界错配取向
ϕ	金属(试样)功函数

AP	原子探针
APB	反相晶界
d. c.	直流
FIM	场离子显微术
GP	Guinier-Preston(区)
IAP	成像原子探针
LIMA	激光离化质谱分析
MCS	Monte Carlo 步长
MQW	多重量子阱
PLAP	脉冲激光原子探针
PoSAP	位置灵敏原子探针
RCA	美国无线电公司
TEM	透射电子显微术

• p. 515 •

18.1 引　　言

场离子显微术和原子探针微分析相结合所提供的研究方法，能应用于很大范围内的材料研究其纳米微结构和微化学。场离子显微镜(FIM)能对材料放大百万倍进行观察，有充分高的分辨能观察到试样表面单个原子(Müller，1951，1956)。原子探针(AP)质谱计是用于分析试样上所选区域剥离出来的微量材料(Müller 等，1968)。能得到最高空间分辨的选区微分析并包括在 FIM 中观察到的单个原子的鉴别。在 25 年间从原子探针的发明至今，这技术已应用于研究主要金属合金材料中超细尺度成分的变化及其决定材料体性质所起的作用。这种类型的分析因与分析体积有限联系在一起比较困难，使这种技术还未能日常使用。但是在原子探针中能得到的高空间分辨率所允许的研究效果普通分析方法是不可能达到的。

18.2 场离子显微学

18.2.1 场离子显微学原理

场离子显微镜有两个功能，用放大率和分辨率来表示仪器的设计是非常简单的(图 18-1)，仪器的最重要部分是试样，针尖状端面半径为 50-200nm。试样顶端曲率半径很小，当以 1 0kV 电压加到显微镜中的试样上，在试样端面上能产生 20- 50V/nm 强电场。FIM 的操作依赖于物理效应，这种效应在电场存在时发生。当少量惰性气体引入到显微镜的真空室内，充分高的电场使试样顶端附近气体原子电离。结果使离子从试样离开，沿着近似法向轨迹运动，碰撞到荧光屏产生场离子像。由于离子的经向投影使显微镜产生很高的放大率，典型的是百万倍量级。产生的像如图 18-2 所示，试样表面单个原子被分隔成很好分辨的点，大部分排列成一系列同心圆。因为场电离过程强烈地依赖于电场，气体原子在高场强位置上优先被电离。因此使顶角或突出位置的原子上引起场电离，得到基本上能分辨原子的像，但试样表面上晶体的不同区域由于曲率半径的不同，像的亮度也有变化。每个同心环图像是反映晶体的极面(pole)，最大面间距的方向也是原子最突出的位置，这些同心环的形成不是由于衍射效应，面是由试样顶端半球面投影产生的。成像模型表示在图 18-2b 用大量小球排列在一个立方晶体点阵上，形状近似半球形端面。那些在突出位置上的球用白色表示，场离像有很多相似图案直接显示 FIM 的正空间图像。

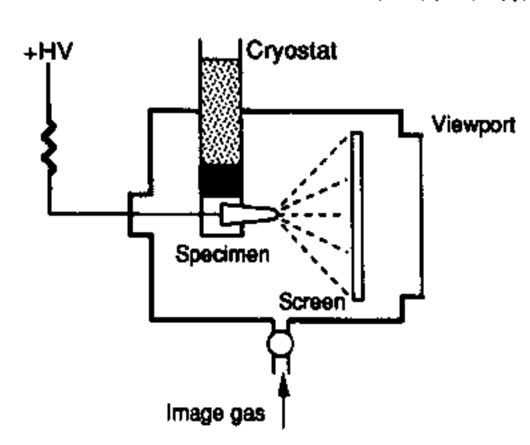


图 18-1　场离子显微镜示意图，图中没有标明尺寸，通常试样是 10mm 长端面半径为 100nm

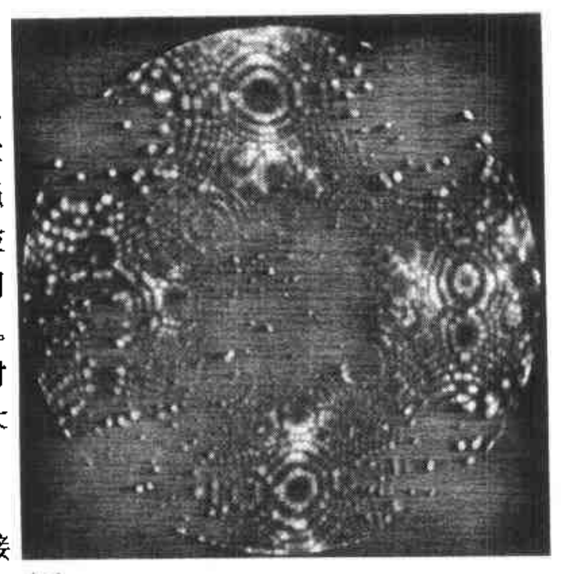
• p. 516 •

18.2.2 试样制备

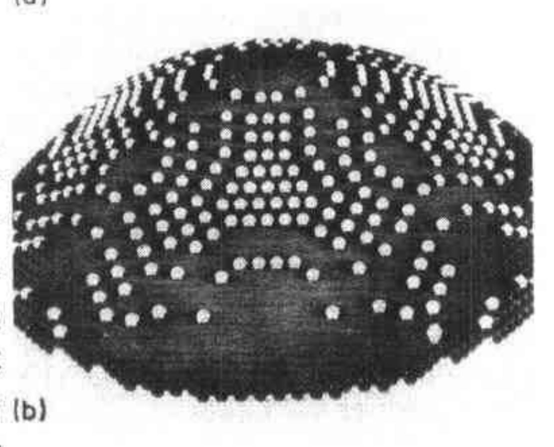
在 FIM 中能够研究的材料范围由三点要求所限定；材料必须能够制备成恰当形状的试样，有一定程度的导电性，材料的机械强度必须足够高经得起由高电场引起张力的破坏。这些条件说明为什么原子探针分析应用于材料研究最多的常常是高强度金属合金。FIM 和原子探针技术也已应用到半导体材料和高 T_c 陶磁超导材料研究，但该技术不大可能应用到非导电陶磁或聚合物材料。

• p. 517 •

制备试样开始时用一根丝或横截面为接近 0.5mm×0.5mm×15mm 的细棒。在块状材料的情况下，先用机械或电火花切割、拔丝或模成形方法预先制备成细条状是必要的。把薄膜材料制备成 FIM 试样的技术也已提出如 Miller，Smith（1989）和 Melmed（1989）所描述的那样。对金属细棒试样用电解抛光方法进行制备采用浮在惰性液体上适当的电解液层，如图 18-3 所示。所用电解溶液的类型通常很类似于制备透射电镜试样的溶液。其抛光过程首先在细棒中央很快形成细颈，当细颈充分细后再将细棒转移到第二个较慢的抛光液中去。当电解抛光使细颈断开时得到两个合适的针尖试样可装入场离子显微镜。这时的针尖试样端面可能比较粗糙，还没有达到产生高质量图像所需十分光滑的半球形端面。进一步精细“抛光”由场蒸发过程来完成，是场电离和材料表面原子剥离的过程（见下述），而且也是一个高度场敏感过程，所以从电解抛光得到表面粗糙的针尖试样首先要进行场蒸发处理。场蒸发过程在场离子成像的开始阶段来完成，短时间场蒸发后便产生光滑的表面可得到熟知的场离子显微图像。因此在高场强位置上即突出位置的原子像最亮，也是场蒸发最容易。场蒸发过程能够在图像上看到同心环“崩裂”（collapsing）过程显示出原子层在剥离掉。



(a)



(b)

图 18-2 (a)是(100)取向的场离子显微图像，试样是 Pt-17at.%Rh 催化剂材料，用氖气成像施加大约 10kV 高压，试样温度为 80K，在图像中每个亮点是试样表面上每个原子的像。(b)试样顶端的硬球模型是用若干小球排列在立方晶体点阵上，突出位置代表试样表面顶角位置上原子用白色表示，这一系列同心环是相当于场离子像上的同心环

18.2.3 成像原理

在针尖试样顶端高场区产生某些效应的联合产生场离子像其示意图如图 18-4 所表

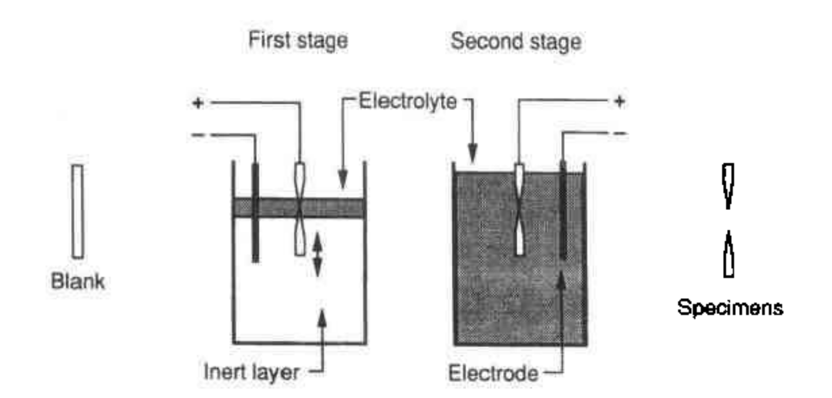


图 18-3　从金属合金制备场离子显镜试样典型的方法，细棒试样一般是 10-15mm 长，约 0.5mm 宽

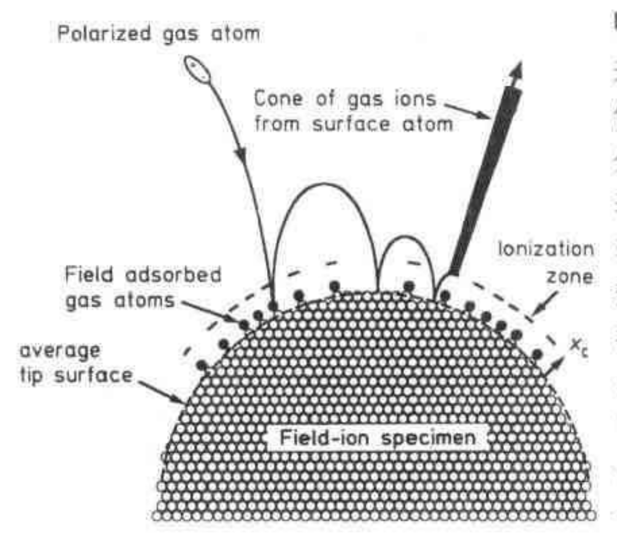


图 18-4　发生在试样端面处形成场离子像的示意图。极化力吸引气体原子拽向试样表面，在试样冷却温度下这些气体原子通过一系列碰撞而被热接纳。有些原子在试样表面特定位置上被捕捉，另一些在突出原子的位置上发生场电离提供了场离子像观察

明。成像气体氖原子到达高场区被极化并吸引到针尖试样上。开始与表面碰撞使极化原子在试样冷却的低温下进行部分地热接纳将成像气体原子捕捉到试样表面。并以“跳跃”(hopping)运动形式与表面多次碰撞导致成像气体原子进一步热接纳。如图 18-4 所示成像气体原子直接供应到试样顶端并在试样粗颈上富集，然后由于所加电场的影响迁移到端面。若干气体原子扩散到试样端面上在表面上特定的位置上被束缚住，一般地说那些突出原子的位置场强最高。这吸附层增加了气体原子达到表面的热接纳效率。某个气体原子可能在越过高场强位置时被场电离然后离开试样而去产生场离子像。

• p. 518 •

场电离过程是一个量子力学隧道效应，电子从气体原子的高能级进入到试样原子中的空位能级。一般在场离子成像中所使用的惰性气体有较高的电离能但在所加电场影响下使原子附近的势垒发生畸变，如图 18-5 所示。因此，其形成的势垒通过电子隧道效应使气体原子电离。场电离受电子隧道效应几率所制约，有两个条件必须满足。第一气体原子必需是在试样表面附近的有效距离上其电子能级要在试样原子的费米(Fermi)能级之上，因此有空位态存在。在临界距离 x_c 之内场电离就不发生。x_c 由下式近似给出：

• p. 519 •

$$x_c = \frac{I - \phi}{eF} \tag{18-1}$$

式中，I 是气体原子电离能，ϕ 是金属(试样)功函数(通常为费米能)，F 是所加电场，e 是电

子电荷。第二个条件是势垒宽度应该足够小到允许隧道效应产生。这就要求气体原子靠近试样表面、一般情况下其距离低于 0.5nm 隧道穿透几率将快速地下降。这些要求仅仅在非常强的电场大于 $10^{10}V \cdot m^{-1}$和表 18-1 所列出在场离子显微镜中使用的气体所需的电离场能满足。高场强只有通过特殊的试样形状才能达到如此数量级的场强。一个端面半径为 r 的试样上产生场强其所加电压为 V_0，场强由下式给出：

$$F = \frac{V_0}{kr} \tag{18-2}$$

式中，k 是常数因子与试样端面形状有关系数，圆锥形试样 k 近似为 5(球形 $k=1$)。端面半径为 100nm 的试样，为达到常用成像气体氦或氖所需要的电离场，需加的电压范围为 10—20kV。

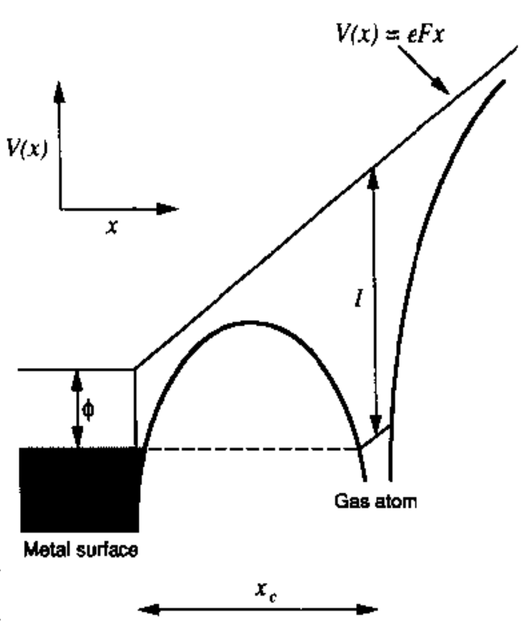


图 18-5 强电场影响下金属表面上气体原子的电子能级图。势垒的场畸变与气体原子产生的势垒有关，通过气体原子中最高能级电子穿透到金属中空位态。在充分高的电场下有效的电离几率的势垒已是足够窄

18.2.4 放大率和分辨率

如前所述在场离子显微镜中得到的放大率是从试样上离子的近似径向投影所决定。放大率可近似由下式表示：

$$M = \frac{D}{\beta r} \tag{18-3}$$

式中，D 是试样到荧屏的距离，r 是试样端面的曲率半径，β 是一个因子(约 1.5)因考虑到试样端面不是球形面近似维体的半球形。这就导致靠近试样端面的离子轨迹弯曲趋向试样的轴向有较大的线性距离(进一步细节见 Miller 和 Smith(1989))。当端面半径为 100nm，距离荧屏 10cm，得到的放大倍数约为 100 万倍。应该指出放大倍数由端面曲率半径所决定，这意味着不同试样其放大倍数有明显的不同。实际上用“显微镜”来称呼这种仪器似乎用词不当，因为放大倍数从试样产生而不是由通常的透镜系统产生。

表 18-1 在场离子显微镜中常用成像气体的电离势和最佳成像场(Müller and Tsong 1969)

Gas	电离单位(eV)	最佳成像场(V/nm)
氦	24.6	44
氖	21.6	35
氩	15.8	22
氢	15.4	22

在低温下 FIM 分辨率最终是受试样上高场处电离盘的大小所限制。在通常操作温度下分辨率是由离化瞬间气体原子的热运动速度所控制。速度的横向分量导致从任何一个

原子位置上离子的发射角扩张使对应的像点大小增加。对一个试样温度 T，成像场 F，显微镜的近似分辨率由如下公式给出：

$$\delta = 6 \times 10^{-5} \frac{RT}{F} \tag{18-4}$$

要得到原子级分辨率的图像，需要冷却试样到 100K 或更低的温度。在离化瞬间降低气体原子的温度，由此降低它们的切向速度使从任何原子位置上来的离子产生较窄的锥体。因为这是一个热效应，所以场离子显微镜的分辨率与所研究的材料无关，不像 TEM 其分辨率与试样有依赖关系。图像的分辨率由靠近(约 0.2nm)的两个原子之间分开的距离来确定，并且单个原子的准确位置也能测定。利用定位场离子像中某个像点中心就有可测量原子位置在 0.02nm 之内。

• p.520 •

18.2.5 场蒸发

在 FIM 中产生的场强也能使试样材料原子产生场电离。这个过程称为场蒸发，因为这基本上是热激活过程(很低温度时除外，可能发生离子隧道效应)。在低温下电场降低活化势垒使"场蒸发"发生，在试样表面原子和离子势能示意图如图 18-6 所示。在零场条件下一个表面原子成为带 n 个电荷离子离开表面的能量用离化能 Q_0 表示

$$Q_0 = \Lambda + \sum_{k=1}^{n} I_k - n\phi \tag{18-5}$$

式中，Λ 是升华能，I_k 是原子的第 k 级离化能和 ϕ 是材料功函数。试样表面存在场强 F 降低了距离表面 x 离子的势能为 $neFx$，因此离子和原子的势能曲线相交如图 18-6 所示。在最简单的场蒸发模型中如已知镜像势(image hump)模型离子实排斥项被忽略，在相交处离子的势能可表达为镜像势和电场的总和

$$V(x) = Q_0 - \frac{ne}{16\pi\varepsilon_0 x} - neFx \tag{18-6}$$

这势能在 $dV/dx = 0$ 有最大值，是在距试样表面 x_0 处产生

$$x_0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{ne}{\pi\varepsilon_0 F}} \tag{18-7}$$

假设曲线相交处更靠近于试样距离 x_0，在离子势能中最大值表示表面原子成为带 n^+ 电荷离子离开表面的势垒，因此活化能 Q_n 由下式给出：

$$Q_n = Q_0 - \sqrt{\frac{n^3e^3F}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{18-8}$$

• p.521 •

对低温下场蒸发所需的近似场强设 $Q_n = 0$ 就容易计算。对任何元素带单、双、三个电荷离子的蒸发场计算一般是很困难的，材料的场

图 18-6 金属试样上存在强电场时表面上原子和离子的势能示意图。场降低了离子势能，因此从试样表面某距离上有利激活便发生离化。这个跨越产生活化势使表面原子场蒸发(能量 Q_n)

蒸发取这些值的最低值。用这个方法计算蒸发场的例子列于表 18-2，同时列出了预测产生离子的电荷状态。尽管这个基本模型做了简化但预期值与实验观察符合很好。这模型更完善处理和场蒸发其它模型请读者参考 Miller 和 Smith(1989)或 Tsong(1990)有关资料。

表 18-2 从简化镜像势模型计算若干金属元素的蒸发场和电荷状态，并和观察的蒸发场列在一起。预期场是在试样温度 0K 有效地计算，而观察场的测量在 20K 左右(Tsong,1978)

元素	预期蒸发场 (V/nm)	预期电荷态	观察蒸发场 (V/nm)
Ti	26	Ti^{2+}	25
Fe	33	Fe^{2+}	35
Co	37	Co^{2+}	36
Ni	35	Ni^{+},Ni^{2+}	35
Cu	30	Cu^{+}	30
Mo	41	Mo^{2-}	46
W	52	W^{3+}	57
Ir	44	Ir^{2+}	53
Pt	45	Pt^{2+}	48

18.2.6 像衬度

如果试样端面含有点阵缺陷如晶界，场离子像显示出缺陷区表面原子排列。在晶界情况下结果使成像环在晶界处不连续如图 18-7 所示。两个晶粒像的对称性伸展到右边晶界上。其它类型的缺陷也能在 FIM 中观察，但是测定比较困难。在横切试样表面的位错靠近晶体主极面并有伯格斯(Burgers)矢量的分量垂直于表面时极面的像呈现螺旋状。这种像衬度的本质并不一定显示出螺旋位错，位错的类型仅仅从场离子像还不能推演出来。原子空位也能观察到，但因场离子像不能显示出表面上所有原子应该非常小心地校正像的解释。

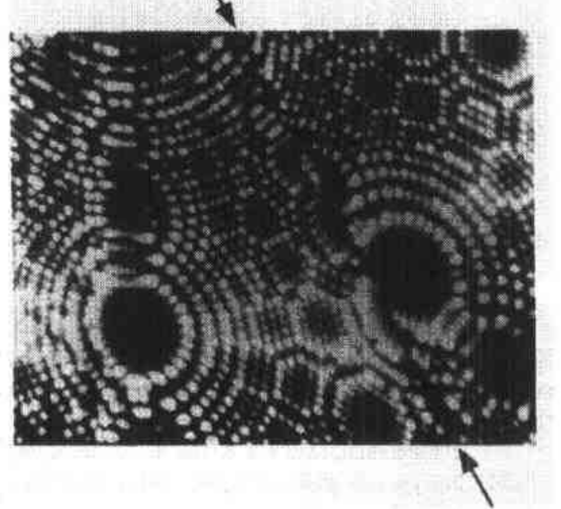


图 18-7 钨试样带晶界的场离子显微像(箭头所示)，晶界的存在看似单个晶粒的完整晶体衬度的不连续

· p. 522 ·

在试样中存在不同元素时，其不同原子的场离子像的亮度往往不同。这种原子像衬度差别是由于不同原子的择优场电离或常常是由于不同元素场蒸发行为的不同。高蒸发场类型的原子将优先保留在试样表面与较高的局部场强相联系，因此有亮的场离子像。相反低蒸发场元素将显示出较暗的像。在有两类原子其蒸发场强烈不同的有序材料中，这



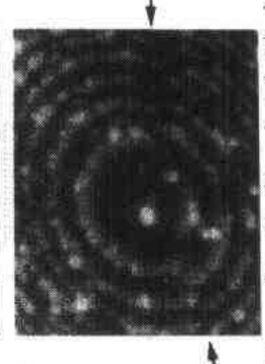


图 18-8 (a)快凝 Ni_3Al($L1_2$ 型有序化)场离子像显示超点阵(100)面。两个超点阵面之间元素不同显示在像上亮度不同以混合(Ni+Al)面像较亮，纯 Ni 面像较暗。(b)Ni_3Al 中反相晶界邻近的像，晶界的一边是纯 Ni 面和混合面交替顺序的台阶而另一边是反向顺序台阶[引自 Horton 和 Miller (1987), Acta, Metall.]

点可能引起夸大的晶体学衬度因为仅仅一个元素能看见。有时这种差别不大有序化超点阵极面常常能观察到亮暗交替的面如图 18-8 所示，它是 $L1_2$ 型有序化 Ni-Al 合金的(100)极面。反相晶界(APBS)在场离子像中也能观察到，出现在超点阵极面的附近如图 18-8b 所示。观察到的 APB 线是晶界两边各原子面亮/暗之间的错配。

对较复杂的材料在 FIM 中那种单元素材料所具有清晰的晶体结构衬度常常消失，这是因为完整结构的像被组成元素不同的像亮度所干扰。然而在材料中常常有不同相之间的像衬度，这点从冶金学的观点常常很有用处。这种像衬度因试样端面局部曲率半径不同所引起，由于两相之间成分上的差别从而使蒸发场也不同(图 18-9)。如果我们使某个相成像，这个相的蒸发场低于基体，与周边材料就不可能有相同的局部曲率半径，或它将以很高的速度场蒸发。同样一个高场蒸发区必定略为突起，在平滑针尖面上或这个区都不蒸发。场蒸发后产生的针尖形状在整个成像区有相同的场蒸发速率，因为场蒸发过程使针尖表面各区域不同的场蒸发速率趋向一致。从两相材料得到的场离子像的例子如图18-10所示。一个场离子像一旦形成之后场蒸发使表层原子以高度可控制的方式“剥离”(dissected)掉。因为每个原子层的场蒸发可从图像中观察到极面的崩裂，所以试样上蒸发掉的绝对深度能进行测量。在这种方法中试样被横截分析，因面三维的微结构图像也能观察到，如图 18-11 所示。而且场蒸发过程剥离掉的材料能通过质谱分析对成像区的化学成分进行测定。

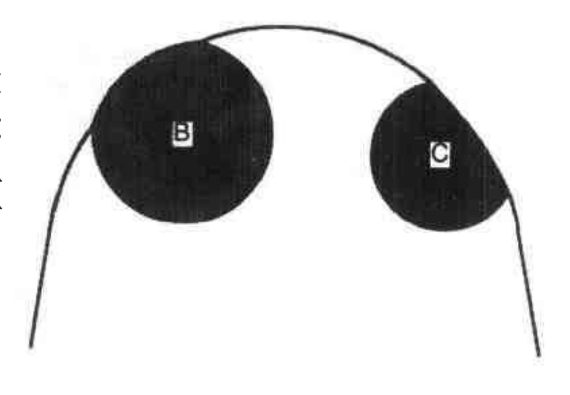


图 18-9 FIM 中两个不同成分区域场蒸发不同而形成像衬度的场离子图像。在一个试样中含有两相在试样顶端平衡形状是表面各区域具有恒定的场蒸发速率。因此在较高场蒸发区(B)将有较小的曲率半径和较高的局部场强。在 FIM 中这个区域像较亮。在蒸发场较低的区域(C)有一个较大的曲率半径，因此在场离子像中显示出较暗的像

• p. 523 •

18.3 原子探针分析

18.3.1 飞行时间质谱计

原子探针是由场离子显微镜和能鉴别试样元素的质谱计相结合而成。早期应用到场离子显微镜中是使用磁铁扇形质谱计。因这种仪器具有共性，在其它领域也能使用。但磁铁扇形质谱计有缺点，同时能分析的总质量数范围受到限制，越出这范围的离子受到损

失。这种质谱计用在气体质谱分析中不成问题，一般能保证提供丰富的离子，但在原子探针微分析中因分析材料的总量特别少，有限的离子传输是一个严重的限制。

• p. 524 •

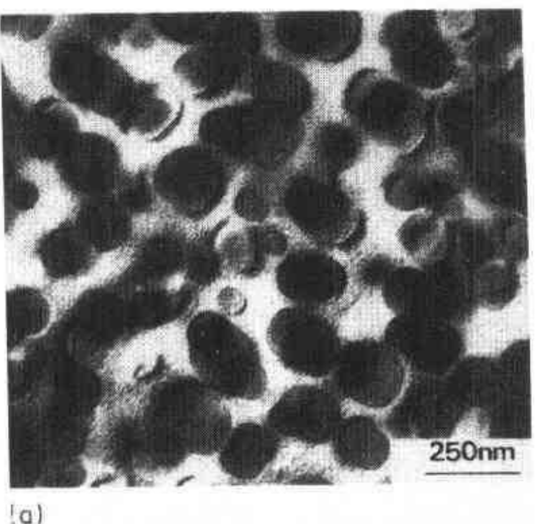
一个质谱计要求能提供最大可能高的透过率，最好是对所有质量数都能达到 100% 透过。应用飞行时间质谱计能达到这点，对所有元素甚至包括质量数最小的氢在内都有相同的灵敏度。加高压脉冲使试样上产生脉冲场蒸发，测量离子在已知长度的管道中的飞行时间。离子最后的动能与所加电压 V_0 可用简单公式表示如下：

$$neV_0 = \frac{mv^2}{2} \tag{18-9}$$

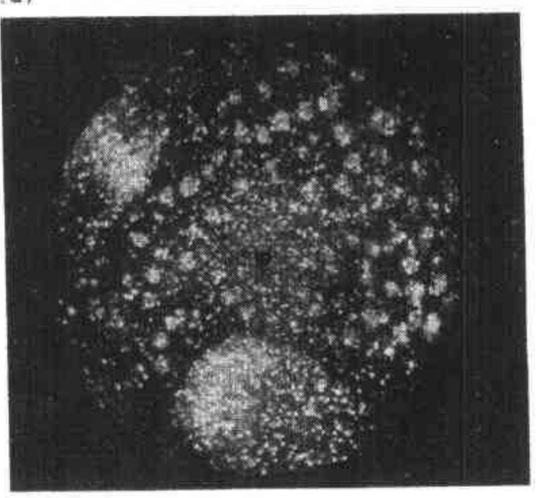
式中，m 是离子质量，v 是蒸发离子速度。离子的荷质比可从飞行时间 t 除飞行长度 d 得到

$$\frac{m}{n} = \frac{2eV_0}{d^2}t^2 \tag{18-10}$$

不幸的是这方法还不能独立地测定离子质量和它的电荷状态，但如表 18-2 所列出任何元素产生的电荷数不多。在电场和温度的特定条件下许多元素在场蒸发时仅仅带一个或二个电荷。这使质谱峰的测定相当容易而且能得到材料所有成分的某些信息。在某些情况下相同质量数元素谱峰重叠（如^{58}Fe 和^{58}Ni）或不同电荷状态元素（如$^{56}Fe^{2+}$和$^{28}Si^{+}$）重叠使分析变得比较复杂。如果产生这种情况同位素丰度应该用于试验并消除重叠。虽然受到这些情况限制，然而在原子探针分析中极少出现很严重的困难。



(a)



(b)

图 18-10　(a)四阶段热处理后 IN939 镍基超合金的透射电镜显微图像显示出大的 γ' 沉淀。(b)图(a)材料的场离子显微像，图像显示相当样品表面直径约为 100nm 的区域。图像显示出微结构的双相性质，在图(a)中见到大的 γ' 沉淀在场离子显微像中所见的是在基体暗像中出现的亮像

• p. 525 •

18.3.2　仪器设计

原子探针最简单的设计是用一个飞行时间质谱计并带直线型飞行管道如图 18-12 所示。在常用方法中试样成像在场离子显微镜部分，荧屏上图像通过 45°反射镜观察。在成像荧屏上有一个小孔（直径约 2nm）起着显微镜和质谱计之间孔径的作用。探针孔的大小关系到所观察到的场离子像特征如图 18-10 所示。进行分析时将试样上欲分析的像区对

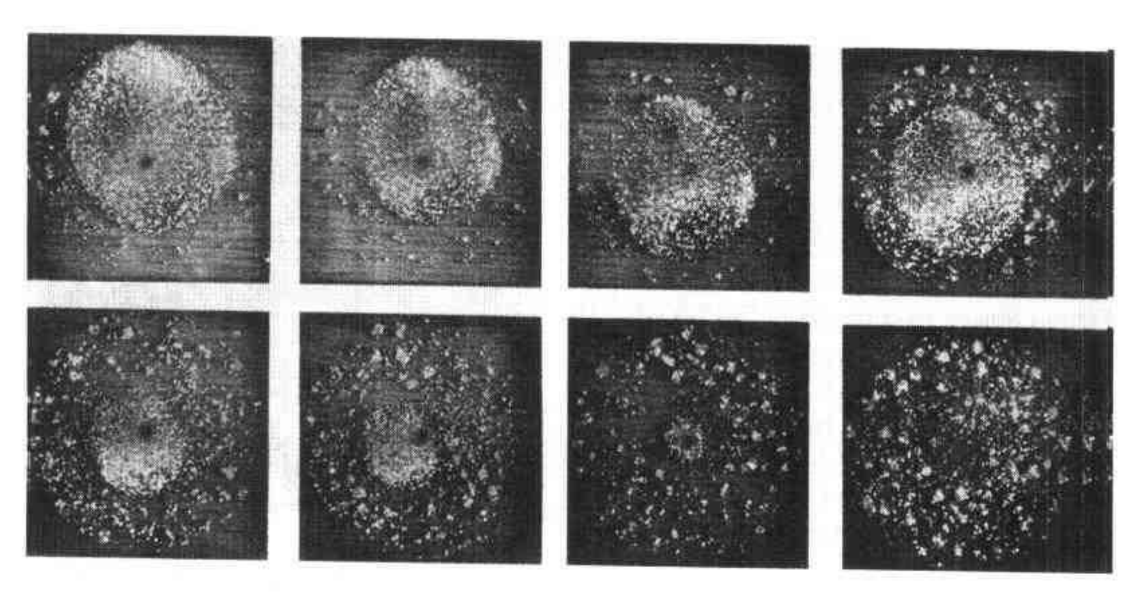


图 18-11 显示镍基超合金 IN939 试样场蒸发过程的系列场离子像。能使试样可控制地剥离掉能够研究材料的三维微结构。这系列像说明在原沉淀相 γ′周围有二次沉淀相贫化区存在，每个像中心的暗斑是原子探针的探针孔

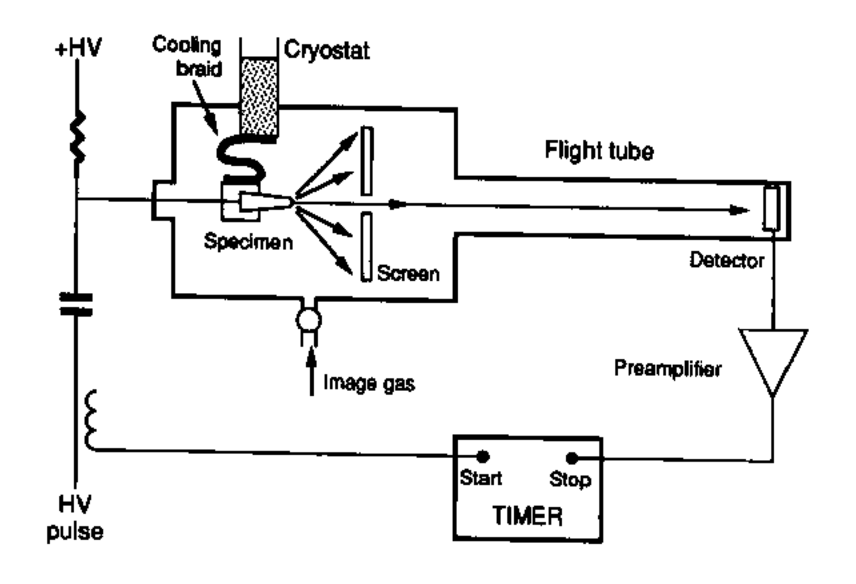


图 18-12 直线型飞行管道原子探针示意图。飞行管道一般为 1—2m 但也有长 8m。选择飞行时间质谱计和场离子显微镜之间孔径大小如图 18-11 成像所示

准荧屏上的孔，将高压脉冲加到试样上产生场蒸发。通常这些脉冲周期是 10ns，上升时间接近纳秒，脉冲幅度是 D、C 电压(成像电压)的 15—25%。从欲分析像区场蒸发的离子穿过荧屏上的孔径达到飞行管道终点的探测器，用精度约为一纳秒计时器测量总的飞行时间。原子探针微分析最重要方面是使从试样离开的场电离轨迹和场蒸发离子的飞行轨迹紧靠在一起有相似的飞行路程。这样用简单的描准方法能够选择试样表面上约一纳米区域进行分析甚至能鉴别单个原子。在原子探针设计装置中元素的空间离散很小有很高的灵敏度，在仪器上使用单原子探测器使探测率达到 100%。最常用的探测器是双电子通道

板组合(效率约 65%)和隧道组件其效率接近 100%。当然原子探针的检测效率不仅决定于它的灵敏度还决定了鉴别离子的正确度。

18.3.3 能量亏损和能量补偿

由于试样上离子场蒸发瞬间存在电场随时间而变化,使离子发射在小的能量范围内,结果使相同荷质比的离子飞行时间略有不同。这过程使仪器的质谱分辨率受到限制,谱峰最大半宽分辨率约为 $m/\Delta m=200—300$。在研究复杂的工程合金中这种分辨使仪器的功能受到严重的限制,特别是在钢中,钢中重要合金元素(Mn,Co,Ni 等)的荷质比谱峰处在主成分铁峰的"尾部"(tails)上。改善仪器的质量分辨率需要结合某些类型的能量补偿(Müller 和 Krishnaswamy,1974)。现代原子探针仪器设计包含能量补偿已成为标准,采用

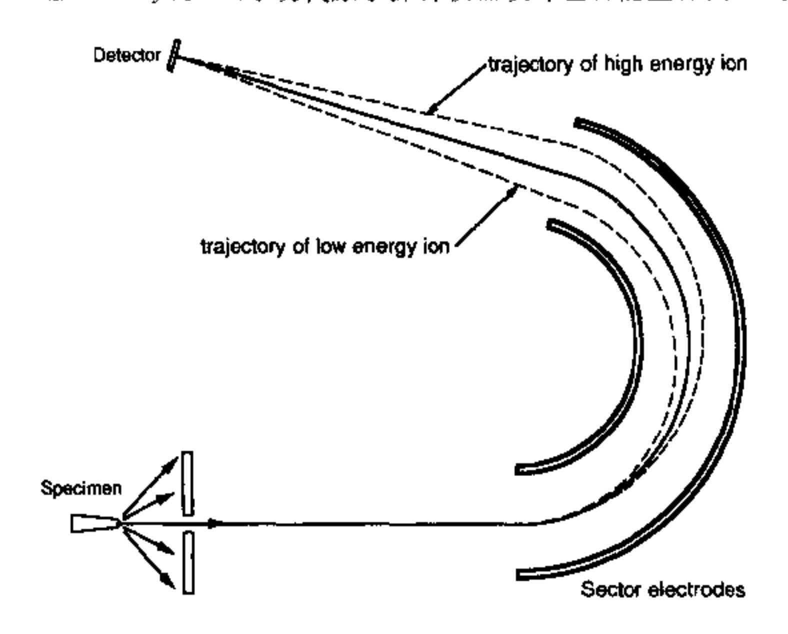


图 18-13 应用环状扇形透镜能量补偿原子探针仪器的示意图,按 Poschenrieder(1972)首次发表的能量补偿系统。有较高起始能量离子的飞行轨迹通过扇形较长的通道,此处有较高的电位。为此增加了离子的飞行时间,能与相同荷质比但起始能量较低的离子同时到达检测器

圆环扇形透镜其形状图案由 Poschenrieder(1972)首次发表,或采用反射透镜由 Karataev 等(1972)提出。在原子探针设计中采用扇形透镜有两种方法最常用如图 18-13 所示。稍高于平均能量的离子轨迹靠近电极外侧有较高的电位。不仅使离子通过较长的轨迹而且使离子通过透镜时慢下来。总的效应是使相同荷质比的离子同时聚焦在探测器上。这样能使质量分辨改善 10 倍而且还能分辨出元素的同位素如图 18-14 所示能毫不含糊地鉴别从复杂合金中蒸发出来的单个原子。

· p. 526 ·

18.3.4 空间分辨和分析体积

如前所述,原子探针操作最关键的是使场蒸发离子紧靠成像气体离子轨迹飞行。这就

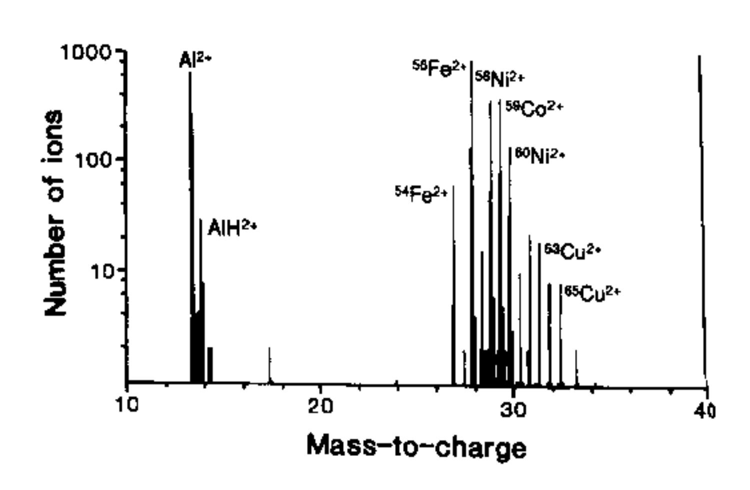


图 18-14．能量补偿原子探针分析永磁合金 Al-Ni-Co5（Fe-8wt.%Al-14wt.%Ni-24wt.%Co-3wt.%Cu）质谱图。这系统具有很高分辨率，能够分辨元素的单个同位素

要求从试样表面场蒸发原子对准探针孔径使原子通过探针孔进入飞行时间质谱计。在样品表面上分析面积由通道板组件上的实际孔径所对应的区域严格确定。当探针孔径为 2mm，放大倍数约为 10^6，通常分析面积直径约 2nm。在理想情况下这点使原子探针分析的横向分辨受到制约。在许多仪器中针尖试样到荧屏的距离是能够调节的，从而 FIM 的放大倍数也能改变，分析面积也跟着变化。

• p. 527 •

在原子探针分析中场蒸发过程同时提供了对试样进行深度剖析。对于某个分析过程，从直径为 2nm 的材料收集数据，分析深度决定于材料场蒸发的总量。这个体积的成分直接从材料中各种元素所测定的原子数来计算。在某些实验中这信息完全必要，因为其分析取样体积在 1—10nm³，能够测定很细尺度的弥散相沉淀化学成分、例如成分常常随着分析深度变化，这种分析就很重要。在这种情况下不仅测定原子的数目很重要而且原子的测定顺序也很重要。数据链代表所测定的原子按顺序细分成较小的块，并对每小块的成分（代表材料中被分析柱体中一小片）进行计算。一块块成分的变化将直接表明试样中成分随深度改变如图 18-15 所示。每块体积将材料细分来完成，通常化学成分是由每块固定的原子数来计算，比如 100 个原子。这个方法是简化的没有对试样中所给定块数和绝对深度之间直接进行校正。进行校正能提供整个深度标尺，但每层原子测定的数目对不同的试样是不同的，甚至相同的材料也不同，因为放大倍数部分地决定于针尖形状。对给定试样从某个沉淀相到另一相也有变化，由于

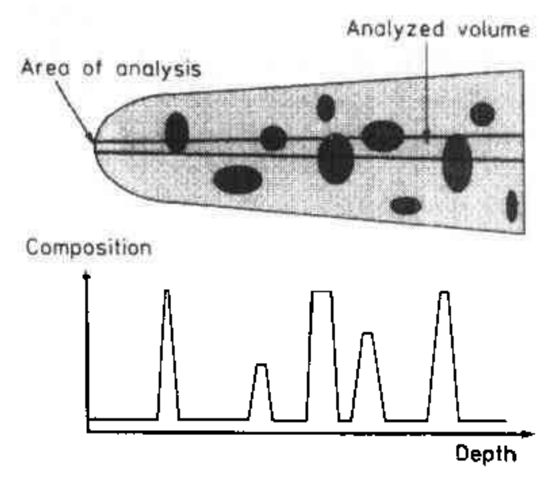


图 18-15　原子探针中深度剖析。分析材料取样是试样中一小圆柱，圆柱直径由探针孔径所确定的分析面积所控制，分析中将测定的原子链细分成较小的块，能测定试样中成分随深度变化

局部放大倍数随着局部曲率半径变化而改变，产生不同的像衬度如前面已讨论(Miller，1987a)。要得一个绝对分析深度标尺，在AP分析时保留少量成像气体，观察已知晶体极面上环的崩裂，从检控场蒸发进程来取得。成分剖析中每个块的成分计算是基于测定蒸发掉的原子面所包含的原子数目。

• p. 528 •

18.3.5 分析的准确度和精度

从原则上讲原子探针是高度定量化的微分析工具。这种方法用于分析既简单又直接。从试样上剥离材料外部激发很少(如电子束和离子溅射作用)，而原子探针数据解释通过离化因子或吸附校正也不麻烦。在试样中仅仅表面上原子被场蒸发剥离并且总是形成正的离子。分析准确度仅仅决定于测定所产生的离子，有效率较高有可能达到100%，并且与原子类型无关。常用在原子探针中高于5keV能量通道板探测器的效率与离子质量无关(Hellsing et al，1985)因此也没有问题。应用飞行时间质谱计分析主要的局限是离子仅仅在施加场蒸发脉冲期间进行测定。通常不同元素的场蒸发行为是不同的，低蒸发场的元素在D.C. 电压下优先蒸发，不仅使灵敏度受到损失，也使分析结果不准确。脉冲电压和D.C. 电压的比应该足够高到使其D.C. 部分的场蒸发能忽略掉。场蒸发动力学与场强相联系如所加电场仅仅改变1%－2%而场蒸发速率变化能达一个数量级，通常脉冲幅度为标准D.C. 电压的15%已经足够。然而在某些材料中各元素蒸发场差别较大采用较高的脉冲比是需要的。采用固溶处理材料通过脉冲比范围试验来确定准确的分析条件是简单明了的。

在适当的条件下原子探针成分测定采用原子计数是一种简单的方法。然而因为在原子探针分析中所分析的材料体积是那样小，因而在成分测量中所得到的原子总数很有限。因此测量精度受到计数统计所限制。在总原子数 N 中给出应测定的原子数为 n_s，估计成分为 $c_0=n_s/N$ 其误差(标准偏差)如下式表示：

$$s=\sqrt{\frac{n_s(N-n_s)}{N^3}} \tag{18-11}$$

• p. 529 •

例如在钢的分析中测定总原子数量是10 000个，测定的Cr原子数是2388个，估计所分析体积的成分是23.9±0.4at.%，对含量很低的成分要达到精密测量在原子探针分析中是很困难的，因为这需要不适当地测定大量的原子。在材料内溶质的体浓度很低，处在材料的局部区域，例如在晶界中，由于原子探针的高空间分辨，能准确测定其局部的浓度。

18.3.6 原子面的深度剖析

• p. 530 •

由于场蒸发速率与场强有高度依赖关系，在任何瞬间仅在试样表面上最表层原子有显著的蒸发几率。在原子探针分析中任何瞬间的分析取样仅仅是试样上最表层的原子。因此这种技术的深度分辨特别高，最佳状态时可作为单原子层直接分析。深度剖析过程是自发射性质的，提供了试样中实际原子层的深度分辨，这与离子溅射技术如二次离子质谱或俄歇电子能谱的深度剖析是不同的。由于溅射技术使试样与入射离子束产生了混合，因此

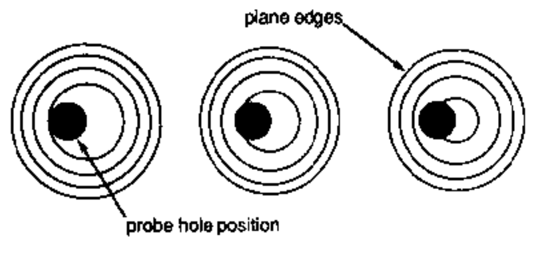


图 18-16 在原子探针分析中有序化超点阵极面选区分析的位置。在某一时刻作为场蒸发进程(从左到右)仅仅对一个原子面的离子进行测定。应该避免将探测孔对准到极面中心,因轨迹像差使来自这区域离子的检测性降低

在后两种方法中降低了深度分辨约 1nm。原子层深度分辨是从垂直于分析方向的成分变化得到,但对偏离垂直方向某个角度的成分变化其分辨将受几何形状影响而降低。例如对界面倾斜方向进行分析,在深度剖析时在分析柱体的直径上能明显地显示出扩散界面。然而原子层分辨很好的应用是对有序材料中有序化和点阵位置占据的研究。在这类实验中分析面积正好选择在场离子显微像上所显示的晶体极面最上层如图 18-16 所示。对准极面中心应该是最好的选择,但在成像原子探针中被 Waugh 和 Boyes(1976)研究表明轨迹像差严重地限制了极面中心原子的可测定性。在分析过程中某瞬间所测定的仅仅是一个超点阵面原子,因而有序化能直接进行测量。然而要使有序化测量很准确,实验选择分析区域必须非常小心,如 Miller(1987b)所描述那样,元素的择优场蒸发和滞留必须避免,在原子探针分析中常常需要很严格地确定试样温度、脉冲分量和场蒸发速率。图 18-17 所示不同条件下分析 Ni_3Al 的一个例子,结果用“台阶”(Ladder)图形式来表达。这是一个矢量曲线、主要组分的检测顺序由水平曲线代表一个组分,垂直曲线代表另一个组分来构成。在材料中每个原子面的局部成分直接由合成曲线的斜率给出。在图 18-17 台阶图中的水平曲线及两个水平线之间 45°斜线区分别表示纯 Ni 面和 Ni+Al 混合面。其它元素(Co,Fe,Hf)的测定如箭头所示,表明溶质原子优先占据在那个原子面上。由图 18-17 显示发现 Fe 和 Hf 主要在混合面上。

• p. 531 •

18.3.7 成分剖析的统计分析

材料中几纳米范围内成分变化幅度较大,成分剖析常常能有效地测定重要的参数如相成分和沉淀粒子大小。然而经常需要使用统计工具,从成分剖析推导出数据或在微结构参数测量中给出误差范围。这种需要最初的例子是把原子探针应用到合金中相分解的初期阶段研究。不管对试样是否进行图像观察(如深度剖析),要测定随机固溶体中重要差别就需要估计相分离的大小和幅度,这时就需要使用这种统计方法。然而统计方法并不限于成分深度剖析,这些方法还很广泛地应用于原子探针其它内容的研究。

我们假设所分析合金的固溶体没有分解,需要分析的元素在合金中是随机的分布。在成分剖析中以每单元 N(一般为 100)原子表示试样中总原子数,那么其中有 n_s 个溶质原子的几率用二项式分析表达如下:

$$P(n_s,N) = \binom{n_s}{N} c^{n_s}(1-c)^{N-n_s} \tag{18-12}$$

如果从成分剖析的每单元成分,通常能构成测定原子的频率分布,能够将观察到的分布与从二项式分布预期结果进行比较。将 x^2 平方试验用于确定假设是否无效或无分解发生,使与观察需要的置信度水平达到一致。如果发现重要的非随机性存在,我们希望能表征成

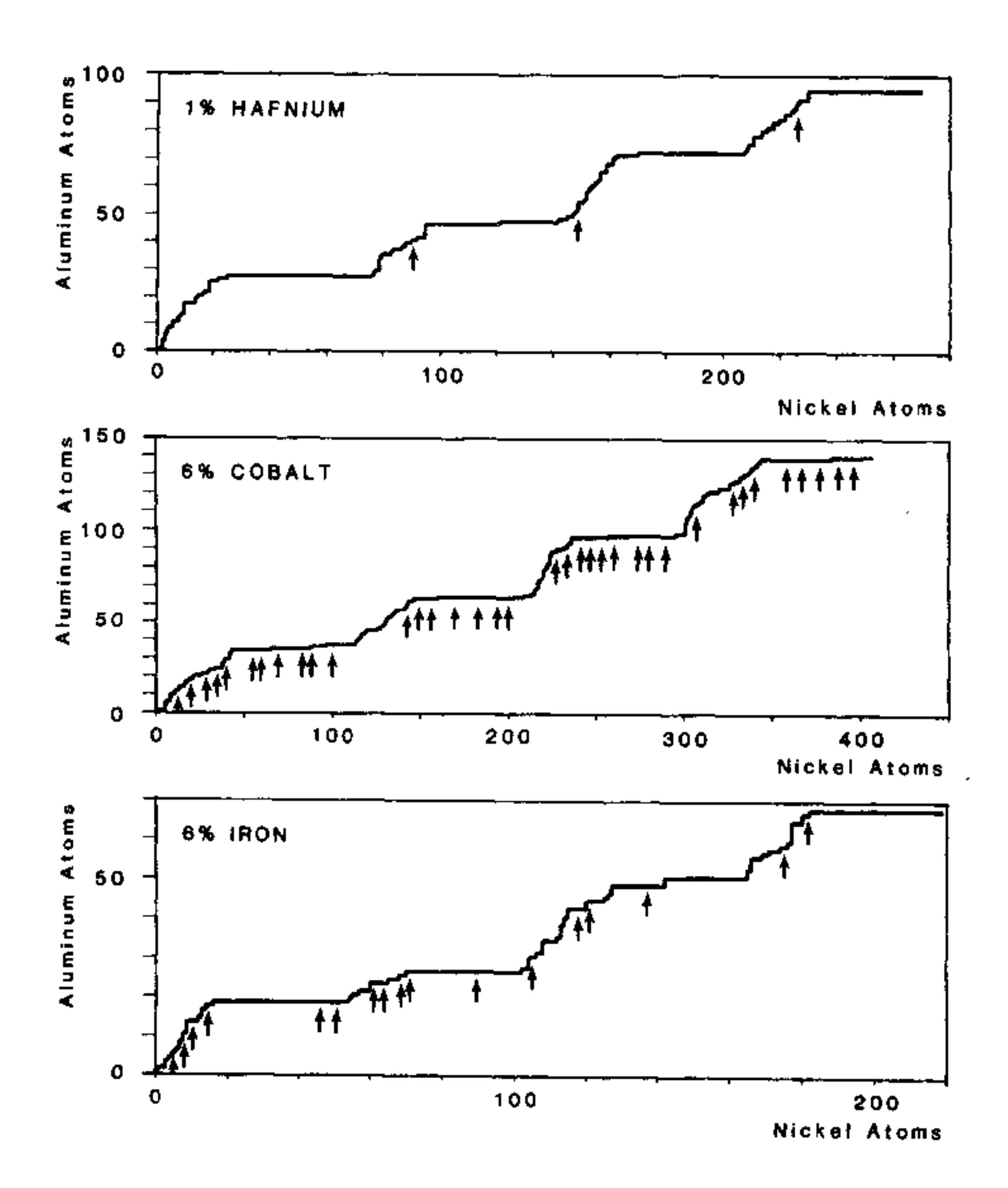


图 18-17　原子探针分析 $L1_2$ 型有序化 Ni—Al 合金，外加 1at. %Hf，6at. %Co 或 6at. %Fe（基体 Ni_3Al）的台阶图，表示沿着超点阵方向有序化测量和杂质原子占据位置。在材料中每个原子面用曲线上不同斜率的区域表示，水平线代表纯 Ni 面及 45°斜线代表混合的 Ni+Al 面。在测定元素顺序中杂质原子的位置用箭头表示[引自 Miller(1987b)，J. Microscopy]

分起伏的幅度来说明有相分离进展。在统计项中的不确定参数是使浓度变化的幅度定量化很困难的问题，这就需要有一个固溶体分解模型。作为一个例子让我们考虑某个材料中调幅(spinodal)分解早期阶段的分析。调幅分解的线性理论已被 Cahn 和 Hilliard(1958)预言，在材料相分离时，有正弦性的成分变化，在这种情况下幅度容易确定(Godfrey 等，1988)。从这模型分解合金其试样的成分可表达为

$$c_s = c_0 + P_a \sin\left[\frac{2\pi a}{n_a}\right] \tag{18-13}$$

式中，$0 \leq a \leq n_a$，P_a 是成分起伏的幅度。如果将 a 仅仅取整数值，公式代表所描述的成分值

的几率是相等的。在这合金中对每个单元 N 个原子的成分剖析中将包含有 n 个溶质原子的几率由下式给出：

$$P(n,N)=\frac{1}{n_s}\sum_{i=0}^{n_s-1}\binom{n}{N}c_s^n(1-c_s)^{N-n} \tag{18-14}$$

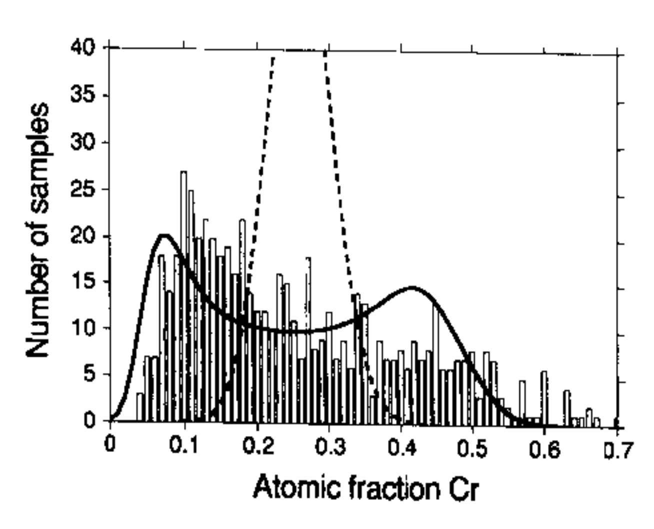


图 18-18 从 CF3 双相不锈钢 400℃回火 10 000h 得到实验频率分布与二项式分布(虚线)和正弦几率分布最大可能的拟合数据(实线)比较。与二项式分布拟合得不好表明，数据存在重要的非随机性分布，成分变化的幅度应用最大或然性技术估计为 $P_s=0.2\pm0.01$(原子分量)

即在从该合金用原子探针深度剖析计算所观测到的频率分布，我们能从合金所具有的成分变化幅度 P_s 来估计观测的可靠性。真实成分幅度的估计由产生最大可能性的 P_s 值所确定。从热时效 Fe-Cr 合金得到实验数据和正弦模型之间的拟合，如图 18-18 所示。

· p. 532 ·

当有显著的成分起伏存在时，表征其空间分辨程度以及成分改变的幅度也非常重要。如果在两相中其成分差别足够大而在成分剖析中显得很清楚，这是测量微结构特征最直接和最准确的方法。然而较小幅度的成分起伏常常被统计时出现的噪声所掩盖，在这种条件下自相关函数常常用于估计起伏结构的波长和大小。从自相关函数得到的信息是与从散射技术计数直接得到的结构函数相类似，实际上自相关函数是简化的结构函数逆傅里叶(Fourier)变换。对给定的成分剖析，第 N 单元成分为 c_i，自相关谱 $R(k)$ 用下式给出：

$$R(k)=\frac{\sum_{i=1}^{N-k}(c_{i+k}-c_0)(c_i-c_0)}{\sum_{i=1}^{N}(c_i-c_0)^2}$$

式中，c_0 是从整个分析的平均浓度。结果是从成分剖析某点与其相隔 k 单元的成分进行统计比较。因此一个自相关函数代表相隔 k 单元成分之间起伏的数量相关。描述某个材料有明显成分变化的典型自相关谱将能显示出最小值与微结构中畴的大小相联系，其最大值(在 $k=0$ 以后)对应于调制结构的波长。第二个最大值和最小值也可能出现但并不能反映任何附加的信息，可能是噪声。在某种情况下当成分起伏是随机时甚至自相关谱的第一部分也常常使结果偏离第一极大[进一步细节见 Miller 等(1994)，第 5 章]。

· p. 533 ·

18.3.8 半导体的分析：脉冲激光原子探针

对高导电材料的分析，在原子探针中使用电压脉冲产生场蒸发是很有效的，许多分析

是采用这种方式进行。然而在低导电材料中电压脉冲被严重地衰减而无效。甚至幅度很高的脉冲传播到试样上其脉冲产生的机械冲击能使脆性材料发生断裂。在半导体材料分析中,用纳秒激光脉冲聚焦到试样端面上来代替电压脉冲,这就是脉冲激光原子探针(PLAP)(Kellogg 和 Tsong,1980)。激光加热试样,使试样温度从低温(80K 左右)瞬间上升至室温,并在所加的D.C,电压作用下产生场蒸发。这种技术对很多半导体材料分析以及导电陶磁的分析都很有效。应该强调指出在PLAP中试用激光场蒸发剥离材料,虽然试样温度稍有提高,但和通常原子探针分析仍然相似。在PLAP分析中所得到的空间分辨率与前面已讨论的电压脉冲原子探针相同,但与激光脉冲电离质谱分析(LIMA)不同,其剥离试样是采用较高功率的激光热解吸,具有更高的表面温度。

18.3.9 成像原子探针

• p.534 •

原子探针微分析最大限制之一是一种有损性技术。这种技术不可能在相同表面上选择不同的区域进行分析,如同电子束微分析技术那样进行线扫描。因为仅仅成像面积的1%部分选择作为分析区,其余极大部分潜在的分析信息都被浪费。将探测孔径去掉并把探测器置于更靠近试样,这样就有较大分析面积。这就是通常称为成像原子探针(IAP)(Panitz,1974)装置的概貌,具有三种工作模式。在分析模式中该仪器作为大选区面积原子探针使用,在脉冲电压作用下从探测器收集的带电荷离子直接显示出从表面剥离的元素的飞行时间谱。因为分析面积很大使横向分辨降低。在这种仪器中单个脉冲就可测定许多离子而不像在AP计数型分析中只测定很少的离子。因离子与探测器碰撞产生输出电荷区域有一定范围,因此单个IAP谱仅仅代表半定量分析。在探测器的成像型模式中,在探测器荧屏上的光输出信号是图像记录,显示出来自试样上场蒸发离子碰撞在探测器上的位置。因为在这种情况下没有进行时间测量,所以脉冲电压或D.C.电压场蒸发作用所产生的是图像。这种工作模式常常称为场解吸显微学或最近称为场蒸发显微学,后一种指明了场蒸发(试样元素被剥离)和场解吸(试样上吸附元素被剥离)之间区别。

当使用在时间选通(time-gating)模式中,IAP探测器的增益被所加电压脉冲接通。选通探测器的时间周期对应于被测离子到达探测器的时间,在离子碰撞到检测的位置上,探测器荧屏上便出现图像,因此这种图像是试样表面元素的空间分布。因为在IAP中时间选通在某时刻仅能完成一种元素分析,所以它与相同面积准确分析所观察的空间分布不可能匹配。在试样上仅仅某个区域能产生场蒸发并且只能分析一次。

18.4 位置灵敏原子探针

18.4.1 位置灵敏探测器

为了从场蒸发离子得到飞行时间和空间分布信息,需要一个位置灵敏探测器。在位置灵敏原子探针中(PoSAP)(Cerezo 等,1988)位置灵敏元件是一个楔-带(Wedge-Strip)形阳极装在Chevron 通道板探测器上,并与短飞行管道原子探针组合而成(图18-19)楔-带形阳极把从通道板产生的电荷分配成三个部分。这个电荷分配器是电荷云位置的编码,因

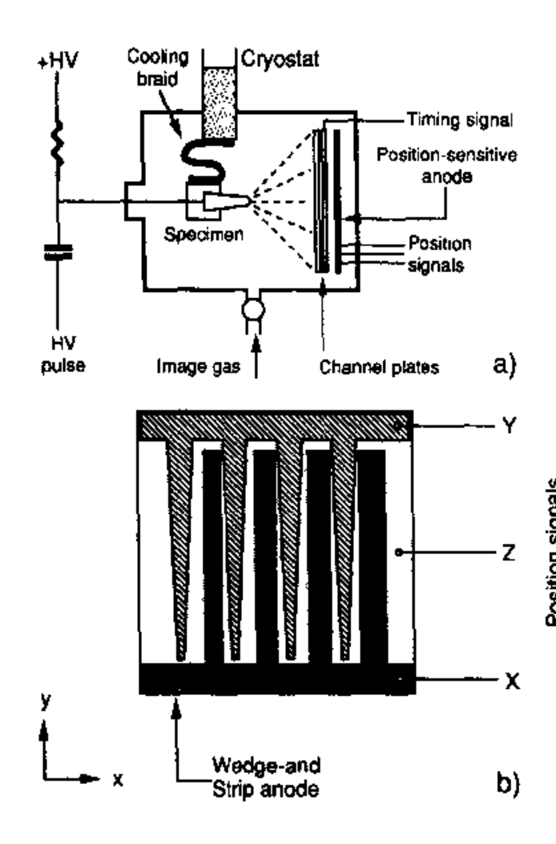


图 18-19 (a)位置灵敏原子探针示意图。在试样和探测器之间短的飞行管道(100mm－200mm)上测量飞行时间,每个离子碰撞的位置在位置灵敏的阳极上测量。(b)带电荷分配的楔-带形阳极的位置灵敏装置。从通道板的输出电荷用楔-带形阳极分配成三部分,这方法从电荷比直接计算电荷云的中心位置

此离子的碰撞位置在探测器前面如图 18-19(b)清楚表明。如果离子到达远离原点的 x 方向上,有较多的电荷被收集在带上。对于更多的离子到达沿 y 轴方向上被收集在楔上,其余的电荷则被收集在第三极上(Z 方向)。这意味着,从阳极一次电荷输出进行测量,原来碰撞的位置简单的由下式给出:

• p. 535 •

$$x = \frac{2Q_s}{Q_w + Q_s + Q_z} \qquad (18\text{-}15)$$

$$y = \frac{2Q_w}{Q_w + Q_s + Q_z} \qquad (18\text{-}16)$$

式中,下标 w、s 和 z 分别表示电荷在楔上,带上和 z 电极上。从 Chevron 通道板后面得到的是记时信号,因此离子飞行时间能够进行测量。这个仪器是飞行时间质谱计和位置灵敏组件的结合,能够测量从试样上场蒸发的每个离子。在 PoSAP 中的分析面积约为 AP 分析中的 100 倍,每个原子层能收集 2000-10 000个原子,任何能体现材料深度的场蒸发将产生 10^5--10^6 可探测的离子。然而由楔-带形阳极所组成的位置灵敏检测器,假设一次仅探测一个离子,因此 PoSAP 操作时收集离子速率必须和通常的原子探针分相同,而不像在 IAP 那样使同类离子数保持到最小。因此在 PoSAP 中蒸发速率是用每秒剥离多少原子层来表示并低于相应的 AP 分析。

18.4.2 亚纳米分辨的元素图像化

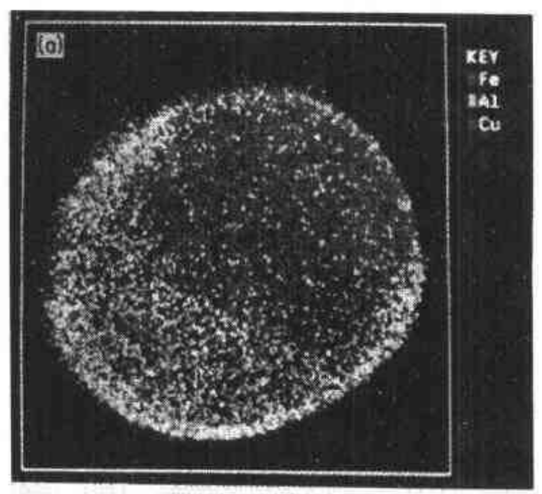
从 PoSAP 所提供的数据能使材料体成分的质谱分析及试样表面上每种元素的分布图联合在一起,如同在 IAP 中所操作那样。然而在 PoSAP 中对相同材料能完成两种类型分析,因为数据是代表分析物质的离线计算而不是实验的选择。它也可能画出任何数目的离子种类。如元素碳产生若干质荷比的质谱峰,能从所有数据中画出来不仅仅是一个峰。一个复杂合金的 PoSAP 例子表明在图 18-20 中。从 PoSAP 分析所提供的多元素图像化对材料中原子尺度的相化学细节有透彻的理解。

PoSAP 有很多优点,但因短的飞行长度使 PoSAP 分析的质量分辨产生了限制。因为这种装置中没有能量补偿部件(见 18.3.3 节),脉冲场蒸发中因能量展宽限制了质谱分辨率为 $m/\Delta m = 100-200$。实际上电子的时间分辨在长飞行通道的仪器中没有明显地显示出来,但在 PoSAP 中因飞行时间很短这点便变得很显著,进一步限制了质量分辨率大约 $m/\Delta m = 40-80$。实际上对许多合金这点不是一个问题,只是在元素质谱峰紧靠在一起的

情况下，在 PoSAP 中元素分辨比较困难，特别是当溶质元素质谱处于主要元素质谱峰的尾部时分辨很困难。

· p. 536 ·

图 18-20 中图像清楚地显示出 PoSAP 的侧向分辨率是好于 2nm，是由通常原子探针的探测孔径所提供。然而这清楚表明，FIM 中原子级分辨没有显示出来，因为人们所期待的晶体材料中有规律的周期性并没有显示出来。在所有的原子探针技术中，要得到最好的横向分辨，必须使场蒸发离子轨迹所产生的像差很小并控制其引起的表面效应。在正常的 AP 分析中这点不成问题，因为像差的大小通常是低于选择面积的直径。成像原子探针中 Waugh 和 Boyes (1976)对纯元素进行实验指出像差范围较小，在多相合金中由于表面曲率改变而产生像衬度(image contrast)(见 18.2.6 描述)，还产生不同的局部放大率(Miller，1987a)。在位置灵敏探测器中由于电子噪声使空间分辨率有所损失，但在正常情况下与表面效应相比较是很小的。因此从 PoSAP 所得到的侧向分辨率对不同的分析实例有所变化，但常常是低于纳米。最好的分辨从相关界面分析得到，是将 Fe-Cr 合金热时效 PoSAP 分析结果与 Monte Carlo 模拟相比较表明，全宽半极大峰侧向分辨率对 α-α' 界面是 0.4nm。从晶界的分析及与基体蒸发场有很大差别的二次沉淀相测定中得到最差的侧向分辨率为 ±1nm，这在 IAP (Waugh 和 Southon，1977)和 PoSAP(Cerezo 等，1992a)中都已观察到。



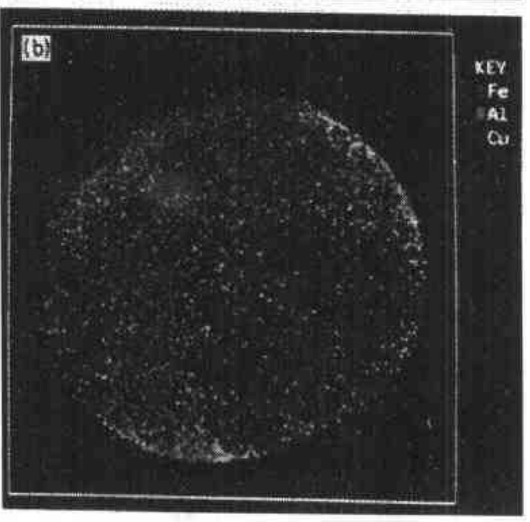


图 18-20 永磁合金 AlNiCo5 (Fe-11wt. %Al-17wt. %Ni-13wt. %Co-?wt. %Cu) PoSAP 分析元素分布。每个像表示直径约 15nm，深 2—3nm 分析区域。(a)从总面积分析，显示出分离成 α (Fe-Co 富)和 α' (Al-Ni-Cu 富)相。(b)还发现第三相的小体积(3%)分量，这些沉淀几乎是纯铜(有少量 Al 溶解在其中)并仅出现在 α' 相中

18.4.3 选区和选体积分析

· p. 537 ·

在原子探针中选区分析是利用探测孔径来进行，仅收集从试样表面某个区域场蒸发的那些原子。PoSAP 从较大分析面积上获得数据，但不像 IAP 还能获得试样表面上离子原始的信息。因此选区分析是基于分析来自试样表面上某确定区域的离子，而使计算成分简化。因而增加分析面积是从缩短飞行路程来取得，不是在分析中以降低横向分辨为代价。实际上因为在 PoSAP 分析中，所选取的任何不同区域的成分都能计算得到。这点在纳米微粒分析中特别重要，在 AP 分析中因为探针孔很小，要避免基体场蒸发特别困难，因

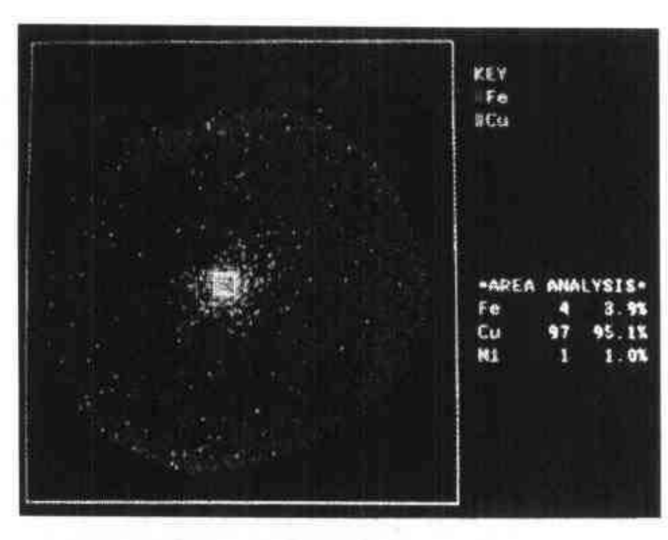


图 18-21 PoSAP 分析 550°时效 2hFe-1.3wt.%Cu-1.4wt.%Ni试样中1－2nmCu沉淀选体积成分测量。选体积分析表明(其中白块表示像中心)沉淀成分几乎是纯铜

此最基本的是精确对准分析区域。除非在沉淀粒子和基体之间存在像衬度，否则场离子像的范围不是正好与粒子本身相重合就不能精确对准分析区域。在 PoSAP 中，实验前并不需要精确对准分析区，因为选区分析是在得到沉淀粒子图像之后才进行。这种功能的例子用 Fe-1.3wt.%Cu-1.4wt.%Ni 中 Cu 沉淀的 PoSAP 分析来说明如图18-21所示。在 Fe-Cu 系中 Cu 沉淀已被 Goodman 等(1973)研究，是早期将原子探针应用到材料科学例子之一。他们的工作指出，在早期阶段 Cu 沉淀的成分仅仅是传统的经典成核理论的 50-70at.%Cu。图18-21是 PoSAP 最近的结果表明，其成分非常靠近纯铜，早期的结果不准确可能是由于重要的基体影响(Cerëzo 等，1989a)。

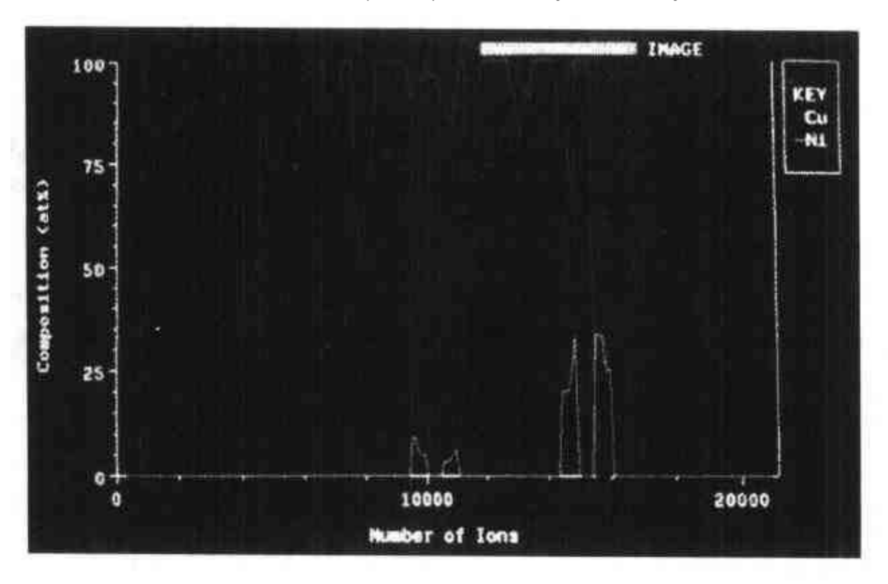


图 18-22 与图 18-21 所示相同试样的沉淀成分深度剖析，从 550℃时效 2h Fe-1.3wt.% Cu-1.4wt.%Ni 试样 PoSAP 分析计算。成分剖析不仅仅显示沉淀几乎是纯铜而且还表明某些 Ni 偏析在沉淀和基体之间界面上

在 PoSAP 分析过程中场蒸发起到了深度剖析作用，如同在 AP 分析中一样，任何元素图像化必须是由材料的每个分析薄层来构成。概括地说，PoSAP 产生的数据不仅表示原子在试样表面二维位置，而且也表示所分析体积的三维位置，因为试样深度标尺已由测定元素的顺序所提供。在 PoSAP 中选区分析将更准确地描述所选择的体积分析。因为所分析的体积已被选区分析和深度分析所确定。更多的选体分析是从取得每个选区分析的数据链来完成。然而如果得到了元素的三维谱图后，任何所选取的体积都能通过位移在三

维原子位置上表示出来，其成分也能从这个所选区域内原子数来计算。所选取的任意方向上的成分剖析能从穿过图像的深度(图 18-22)或能从图像化的三维数据直接计算。

• p. 538 •

18.4.4 原子尺度形貌的三维重构

在 PoSAP 中所得到的三维性质的数据带来了恰当显示所得信息的困难。虽然这些数据能显示某些信息，甚至能将所有原子在实时谱图检视器上转动显示，但这仅仅是直接提供最简单的微结构信息。一般说来，对数据进行某种方式的处理是必要的，理想的方法是以最简单方式表示出原来存在于分析材料中的微结构。在这种意义上最合适的数据处理是从原子位置数据取样，计算出整个分析体积的局部成分。在三维分析中，用通常使用的图像化方法，在合适的范围内产生成分值的立方格栅，来完成移动平均取样(Cerezo 等，1992b)。PoSAP 分析体积取样方式类似于通常原子探针中一维数据链的取样，因此成分格栅图作为成分剖析的三维模拟。这个探讨允许前面讨论的某些成分剖析的统计分析应用到 PoSAP 的数据处理。产生在均匀立方格栅上成分点能用于计算沿任何轴向自相关函数，或计算确定的面及三维的径向自相关函数。为了从频率分布估计成分幅度进行固定数目的取样是基本的。很容易将分析面积分成格栅，并作为通常原子探针(Cerezo 和 Hetheringto 1989)选区分析处理每个格栅。从每个格栅胞以固定离子总数独立地计算试样成分。

• p. 539 •

18.4.5 复杂纳米结构的图像化

成分格栅最简单体现了一系列二维截面如图 18-23 所示。每个图像代表所分析体积的一个薄截面的成分图，此成分图直接从二维原子位置元素图计算得到。然面计算一次成分的格栅，其中任何截面的成分就很容易显示出来(并不需要使这个面正好垂直于 x，y 或 z 轴)并且很容易像动画片那样快速显示出成分随深度变化。对 Fe-Cr 合金调幅分解的分析如图 18-23 所示，一系列截面表明复杂的相互连接的微结构性质。任何单个截面即某个区显示出不连接，但在三维结构的序列中表现出连接性，这点当序列被动画片化时会看得更清楚。

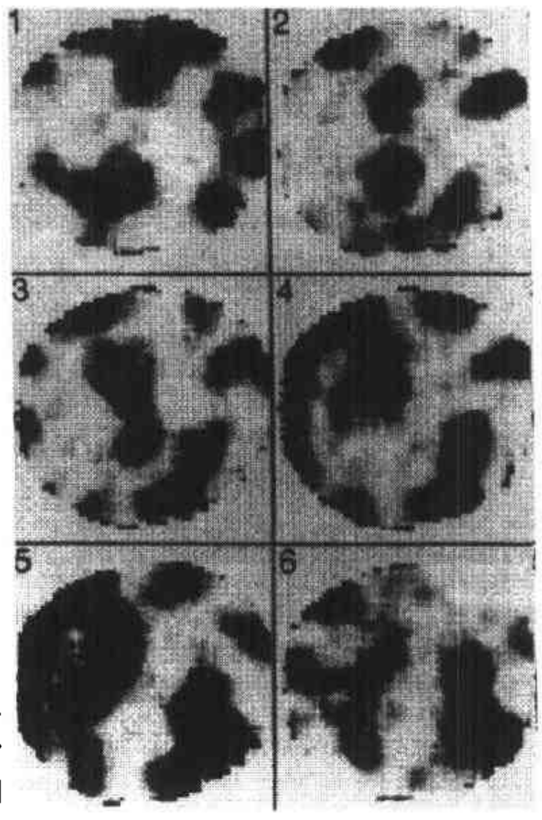


图 18-23　在 400℃时效 10 000hCF3 双相不锈钢中铁素体相的 PoSAP 分析计算的成分格栅中引出的一系列二维截面。每个像是从试样表面上直径 15nm 范围内形成，局部成分用灰度标尺来表示，Cr 从 5at.%(或更低)(白)－50at.%(或更高)(黑)

相互连接的形态如在 Fe-Cr 合金中所表明的，要有效地表示三维结构是困难的。极大

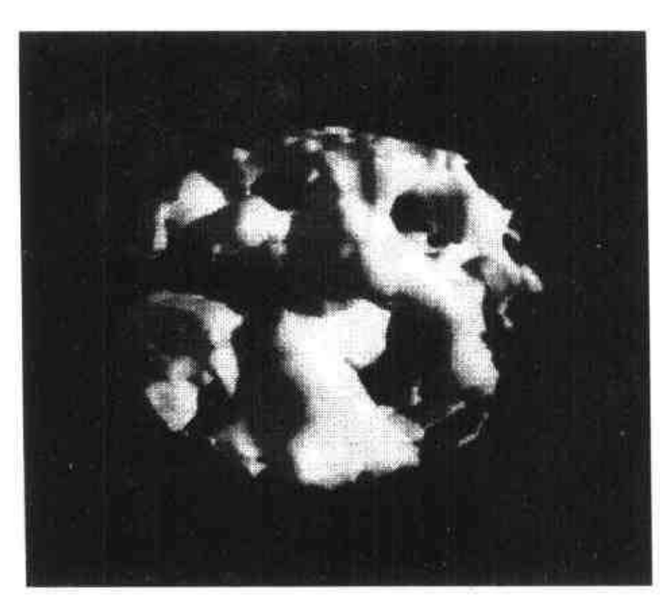


图 18-24 图 18-23 所示 CF3 双相不锈钢中铁素体相微结构的同位面三维重构。这表面 Cr 的成分是通过面上所有的点计算引出，粗略等于体成分，因此代表富 Cr 和贫 Cr 区之间界面，立方图所代表的体积每边接近 15nm，是沿着分析方向某个轴向引出的

多数图像化信息方法是同位面(isosurface)或更准确的是同位浓度面。一个同位面是三维的但等价于二维轮廓图。在这表面上所通过所有点的浓度是恒定值。对 Fe-Cr 合金分析的同位浓度面如图 18-24 所示。在这种情况下表面成分是从成分格栅中所有的点引出。含有 30at. %Cr 这个值接近合金的实体成分，并且代表富 Cr(内表面)和贫 Cr(外表面)之间的界面。这就给出了一个有效地计算存在于合金中的原子尺度微结构使其重构的方法，并且很容易对任何取向观察表面的结构进行检查。

18.4.6 拓扑和形态的表征

• p. 540 •

PoSAP 数据的三维特性是能够进一步表征微结构的方法而不仅仅是微化学的参数。这种参数化方法是材料科学的新领域，因为 PoSAP 技术是能够提供三维数据的第一个微分析方法。这些新的化学数据具有亚纳米尺度，其表征技术能够有效地应用还不清楚。然面早期的工作利用拓扑(topological)和形态(morphological)的技术，通过调幅分解参数化有希望显示出复杂的相互连接的微结构。这些探讨是基于从 PoSAP 分析的原子数据转换到三维的数字格栅使局部取样和门阈化(thresholding)用于确定每个格栅点成分是这个"相"或另一"相"，这个过程类似于产生同位面。分形(fractal)技术被 Cerezo 和 Hetherington(1989)发展提供界面结构中粗糙度和扩散度的测量。应用欧拉(Euler)关系，有可能测量沉淀粒子或其间距的数目，因而给出相互连接的参数(Cerezo 等，1991a)。虽然这些技术仍然在发展的初期阶段，但提供了定量化表征合金结构的方法，可以将实验数据和原子尺度的相分解模拟结果进行更详细比较(Hyde 等，1991)。

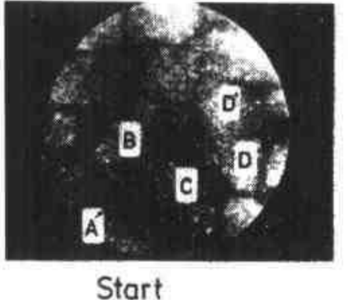
18.5 应　　用

• p. 541 •

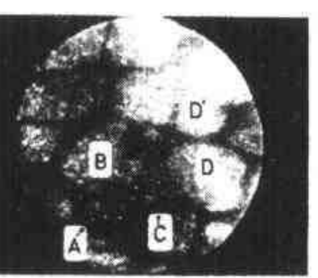
下面几节将描述原子探针分析应用到某些材料科学问题的研究。本节仅仅包括了有限的应用例子，但足以指出原子探针技术的功能，阐明在材料性能测定中原子尺度效果所起的作用。对原子探针和场离子显微镜技术广泛应用的全面评述读者可参考最近出版的 3 本书，这些书包含了大量详细的基础内容[Miller 和 Smith(1989)，Tsong(1990)和 Miller 等，(1994)及由 Haasen(1985)，Haasen 和 Wagher(1985)写的有关评论文章]。

18.5.1 纳米尺度相化学

为表征试样在场离子显微图像化区域内局部成分，也许原子探针有希望发展成最简单的分析方法。这就类似于 X 射线微探针中逐点分析，但如已描述的那样，在原子探针分析中对试样是破坏性的。然而因为原子探针的高空间分辨和对所有元素的灵敏性，所以能提供从其它技术得不到的信息。这种数据对表征材料的实体性质是极其宝贵的，而材料的实体性质与超细弥散硬化沉淀的形成有关。这种类型合金的例子是 IN939 镍基超合金，其场离子显微图像表明在图 18-10 中。这种合金是为陆上或海上汽轮机上使用而发展的，是由四阶段热处理使 γ' 相分布在 γ 相基体中形成双相沉淀。虽然最小的二次沉淀相是在热处理最后阶段产生的，沉淀的尺寸为 2－5nm，使得在透射电镜显微图像中很难看到图 18-10a 显示出“斑点”(mottling)背景。但是这二次沉淀弥散的形成已被认为是合金在热处理最后阶段的附加硬化(hardening)。Delargy 和 Smith(1983)完成了这合金的原子探针分析，证实二次沉淀相具有$(Ni,Co)_3(Al,Ti)$的成分，还表明在这些沉淀中 Co 的含量低于初始 γ' 沉淀中所观测到的含量。通过初始沉淀和基体之间界面分析，Delargy 和 Smith 指出，成分变化是在原子级水平上的突变。在沉淀和基体的界面上没有观察到偏析现象。在单晶 Ni-基超合金中 Cr 在 γ/γ' 界面上有些增加，Blavette 和 Bostel(1984)在 CMSX2 合金中观察到，Hopgood 等(1988)在 SRR99 合金中也观察到。在 SRR99 情况下热处理产生 Cr 偏析还导致增强蠕变性能，提出 Cr 的增加有强化效应和抑制沉淀的位错切变。FIM 和原子探针技术还应用于研究永磁材料的微观结构和微量化学元素所起的作用，特别是研究 AlNiCo 类永磁材料。Zhu 等(1984)指出了 AlNiCo5 和 AlNiCo8 的微结构由 α 和 α' 相组成，其中 α 相基本上是由 Fe 和 Co 组成，而 α' 相由 Al 和 Ni 组成并含一些 Co 和 Cu，在 AlNiCo8 中 α' 相含某些 Ti。在 AlNiCo8 中 α 相是由孤立的沉淀粒子形成，相反在 AlNiCo5 中两相是相互连接的(图 18-25)。类似的研究还有 Hetherington 等)(1984)进行了 AlNiCo5 和 AlNiCo7 材料的研究，Cowley 等(1986)进行了 AlNiCo8 材料研究。α 相是很强的铁磁体相，相反 α' 相仅仅是弱铁磁相，因此在合金中 Bloch 畴壁钉扎在 α' 相区。要使磁化反转其磁场必须是充分高到使 α' 相无 Bloch 畴壁钉扎从而改变了每个 α 沉淀粒子的磁化。因此这合金的高矫顽磁力直接归因于在 FIM 和原子探针中观察到的精细尺度微结构，然而这类材料因固有的高磁



20Å



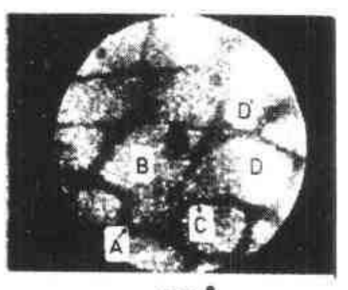


图 18-25 永磁合金 AlNiCo5(Fe-8.2wt.%Al-13.6wt.%Ni-26.5wt.%Co-3.0wt.%Cu)场离子像的顺序，显示互连的 α(亮)和 α'(暗)相。两相的互连性质在测定磁性质中是很重要的，因为仅仅 α 相是强铁磁性[引自 Zhu 等，(1984)Scr Metall]

场用透射电镜进行详细的微结构表征是不可能的。

• p. 542 •

Hetherington 等人(1988)用原子探针和 PoSAP 联合分析 AlNiCo2(含较高浓度 Cu),揭示三相微结构如图 18-20 所示,和 AlNiCo5 一样,材料由许多互连的 α 和 α′相组成,然而在 AlNiCo2 中热处理纯粹是热效应并导致各向同性结构(图 18-20a),但是也有小体积分量(3%)Cu 沉淀形成在 α′相中(图18-20b),并且发现这些沉淀的成分几乎是仅含 6%固溶态 Al 的纯铜,通过材料深度剖析其结果如图 18-26 所示。这些铜沉淀是在合金热处理的长时间冷却期间形成的,并且完全存在于 α′相中,可以认为从 AlNiCo 合金中观察到 Cu 是分配在 α′相中。因为沉淀是非磁性的,它们将起到 Bloch 畴壁钉扎位置的作用,所以材料的矫顽磁力增加以前已观测到在 AlNiCo 合金中含 Cu 约 4wt. %,铜的浓度增加导致矫顽磁性增加。Cu 沉淀的存在似乎提供了对这种观测结果的解释,其有效的起始浓度体现了在 α′相中使 Cu 过饱和所需的浓度。

• p. 543 •

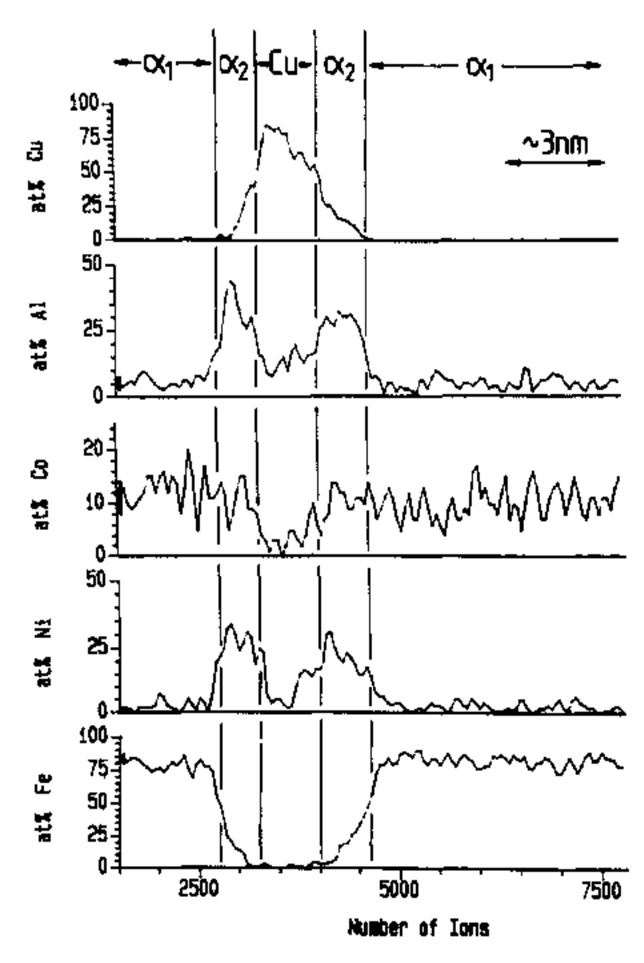


图 18-26 永磁合金 AlNiCo2(Fe-11wt. %Al-17wt. %Ni-13wt. %Co-7wt. %Cu)的原子探针成分深度剖析。如图 18-20PoSAP 分析所示,这材料有三相微结构,说明富 Cu 相完全在 α′相内

18.5.2 有序化和位置占据

如前已描述利用高横向空间分辨直接测量原子而成分,用来测定在某些材料中有序化程度和溶质原子位置占据。Beavan 等人(1979)测量了 600℃时效 300h 含 2%钒的等原子 Fe-Co 合金长程有序度参数为 0.83,其结果与 Smith 和 Rawlings (1976)用中子衍射数据计算为 0.8 符合得很好。Blavette 和 Bostel(1984)在 Ni 基超合金研究中,对 CMSX2 材料中 γ′相的有序化和位置占据进行了测量,发现 Ta 和 W 几乎独占在混合面上,相反 Cr 基本上占据在 Ni 面的位置上。进一步的工作还有 Blavette 等人(1985)研究了 Mo+Nb 对 Ni 基超合金的影响表明,Nb 和 Mo 存在于混合面中占优势,并指出这些元素在 $L1_2$ 结构中占据了 Al 的位置。Horton 和 Miller(1987)发现快疑 Ni_3Al 中长程有序度是 0.97 或更高,Miller(1987b)测量了 Ni_3Al 中某些溶质原子位置占据并发现 Hf 择优地占据了 Al 的位置,而发现 Co 基本上在纯 Ni 层中。分析镍铝化合物中这些溶质元素分布如图 18-17

所示。

· p. 544 ·

18.5.3 调幅分解

不稳定固溶体中调幅分解的相分离在两个主要领域中在技术上有特殊的重要性。其中在合金的磁性能领域中如 AlNiCo(如前所述)和"Chromindur"延性永磁合金有效磁性能是在热处理期间从调幅分解引起的精细尺度微结构所产生的。与此相反在广泛应用于化学和核工业领域中的铁素体钢和双相不锈钢经受脆性变化,基本上是由于 Fe 和 Cr 构成的铁素体相调幅分解的结果。如前已说明,产生这些效应的微结构尺度除了原子探针分析外,对其它分析技术而言其尺度常常是太小,在 Fe-Cr 系统相分离的情况下,由于两类沉淀的原子尺度和结构因子之间的相似性使得分析操作特别困难。某些调幅分解进行了很完整的原子探针研究,如 Brenner 等人(1982)研究了 Fe-32at%Cr 合金,Brenner 等人(1984)研究了 Fe-28.5wt.%Cr-10.6wt.%Co 系统并提供了 Chromindur 合金基础。合金分解成各向同性互连的 α 和 α' 相结构,由于两相之间蒸发场不同,它们的微结构很容易在 FIM 中观察研究。在两种材料中从早期相分解发现有沉淀粗化发生,因此如相分解的 Cahn-Hillard 线性理论所预期那样,不能有明显的调幅波长持续存在于结构之中。在两种合金中微结构的调幅波长能拟合成乘方定律 t^a,并且测量了 Fe-Cr 合金的时间指数 $a=0.1$,而对 Fe-Cr-Co 合金 $a=0.14$。在这两种情况下,乘方定律的拟合与整个时间范围内的数据很好的拟合,在这个时间范围内(成分变化、生长到完全确定两相混合),应用正弦模型已在 18.3.7 节描述。Braon 等人(1990)测量了在核工业中使用的双相不锈钢铁素体相调幅分解期间成分变化的幅度。在不同温度下研究成分幅度的发展,其结果被 Pumphrey 和 Akhurst(1990)使用来测量分解过程活化能。Pumphrey 和 Akhurst 还把原子探针分析结果与测量微硬度及夏氏(Charpy)冲击试验的力学性进行比较,发现在 0℃调幅幅度和冲击性能下降之间存线性关系。

· p. 545 ·

最近,Hyde 等人(1992)应用 PoSAP 研究了若干 Fe-Cr 合金的相分解。这些结果与应用 Monte Carlo 技术以原子尺度模拟进行了比较。如前面所描述,PoSAP 数据的三维性质,意味着不仅仅能够表征成分起伏的波长和幅度,而且还能从观测的微结构来确定形态和拓扑方面的参数,从而能够对合金的实验测量和模型之间进行更为详细的比较。Fe-Cr 系统是代表了应用 Ising 模型特别好的一个例子,因为在相图上有一个宽阔的接近对称的互溶性间隙,没有竞争反应(除 σ 相缓慢形成外)并有很好确定的调幅。而已经观测到模型的结果和从 PoSAP 及原子探针分析的结果完全一致。500℃时效 Fe-45at.%Cr 系粗化行为如图 18-27 所示,并且与利用 Monte Carlo 算法的 Ising 模型进行比较。从原子探针和 PoSAP 得到的时间指数分别为 0.21 和 0.24,从 Monte Carlo 模拟得到的指数为 0.21。

18.5.4 成核和生长

· p. 546 ·

硬化效应与亚稳合金的二次沉淀相联系,因而在很多材料及其广泛应用方面构成了

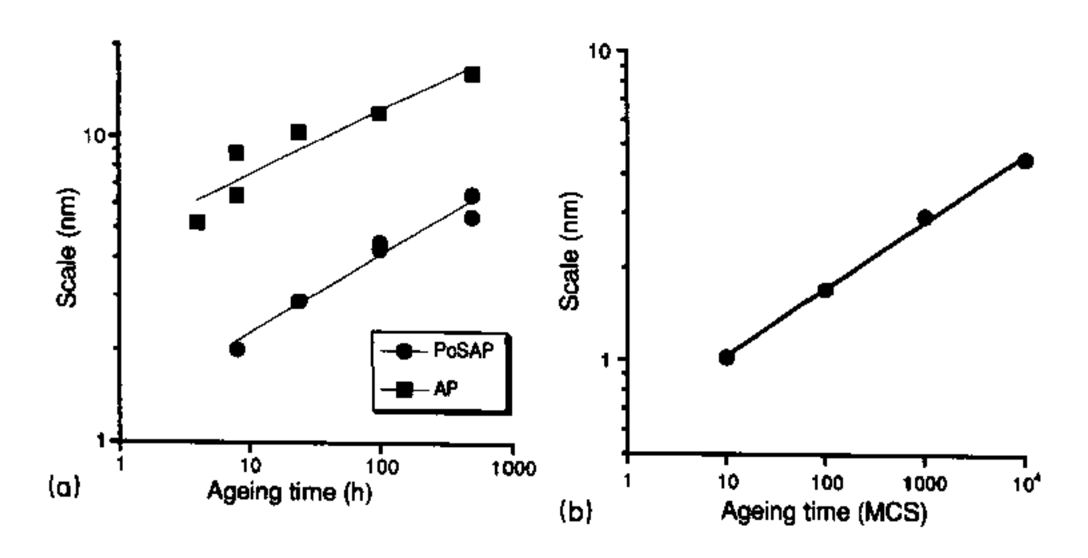


图 18-27 用原子探针和 PoSAP 技术测量 Fe-45at. %Cr 合金 500℃时效微结构波长的发展与 Monte Carlo 模拟结果相比较(Cerezo 等,1992C)。时效时微结构波长的变化可拟合成 t^a 时间乘方定律,从原子探针数据得到 $a=0.21$ 从 PoSAP 数据得到 $a=0.26$。在时效模拟中 Monte Carlo steps (MCS)单位有 $t^{0.22}$乘方关系,说明与实验结果符合特别好

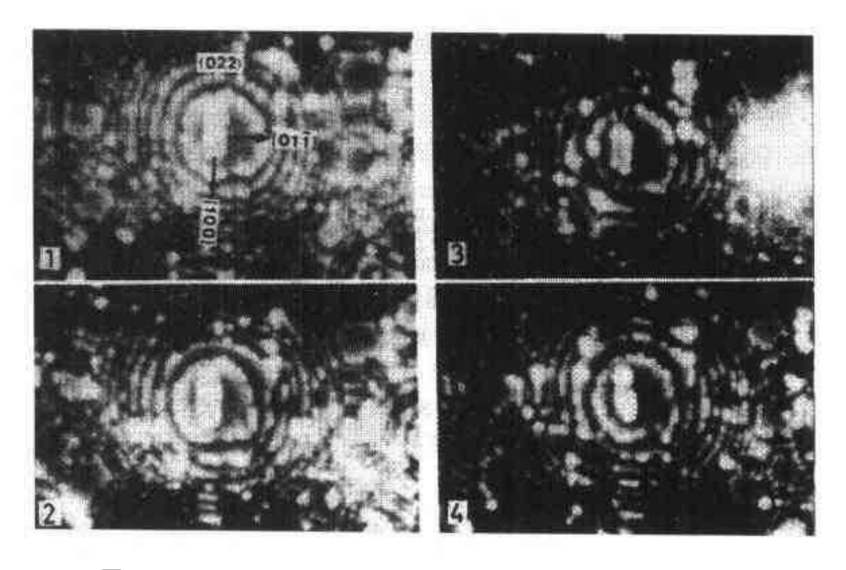


图 18-28 FIM 图像序列显示 Al-1. 7at. %Cu 试样在 373K 时效 5h 四个连续(022)面的场蒸发。亮区是 GPI 区,这序列表明,GP 区由两个富 Gu[100]层之间被一 Al 层隔离所构成[引自 Hono 等,(1986b)Phil. Mag.]

在技术上很重要的成核机制。此外沉淀硬化合金微结构的尺度很小,这就意味着用通常的方法进行化学上的评估是困难的。

FIM 和原子探针技术已经用来表征若干 Al 合金中 GP 区(Guinier-Preston),特别是在 Al-Cu 合金中。因为在 Al 基中 Cu 的像比较亮,因此在 FIM 中 GP 区清楚可见(Boyes 和 Gai,1976;Abe 等,1982;Mori 等,1983)。Hono 等人(1986a,b)指出在 Al-1. 7at. %Cu 材料中 373K 时效 5h 后形成的 GPI 区与(100)方向相一致,是富 Cu 层和多层结构的混合。

多层 GPI 区的 FIM 图像如图 18-28 所示清楚显示出亮像的两层富 Cu 原子层之间被低 Cu 含量的暗层所隔开。在垂直于该层面方向的区域上用原子探针分析得到更详细的化学信息，因此以最大可能空间分辨对每一层进行分析。在试样表面(100)极面上选取 GP 区进行分析，从晶面层上场蒸发的原子层代表 GP 区的每个原子面。所观察到的富 Cu 扩展到整个多层区如图 18-29(a)所示，但发现两个铜层含 Cu35at.%并不是 50%或如前面已提到的 100%。

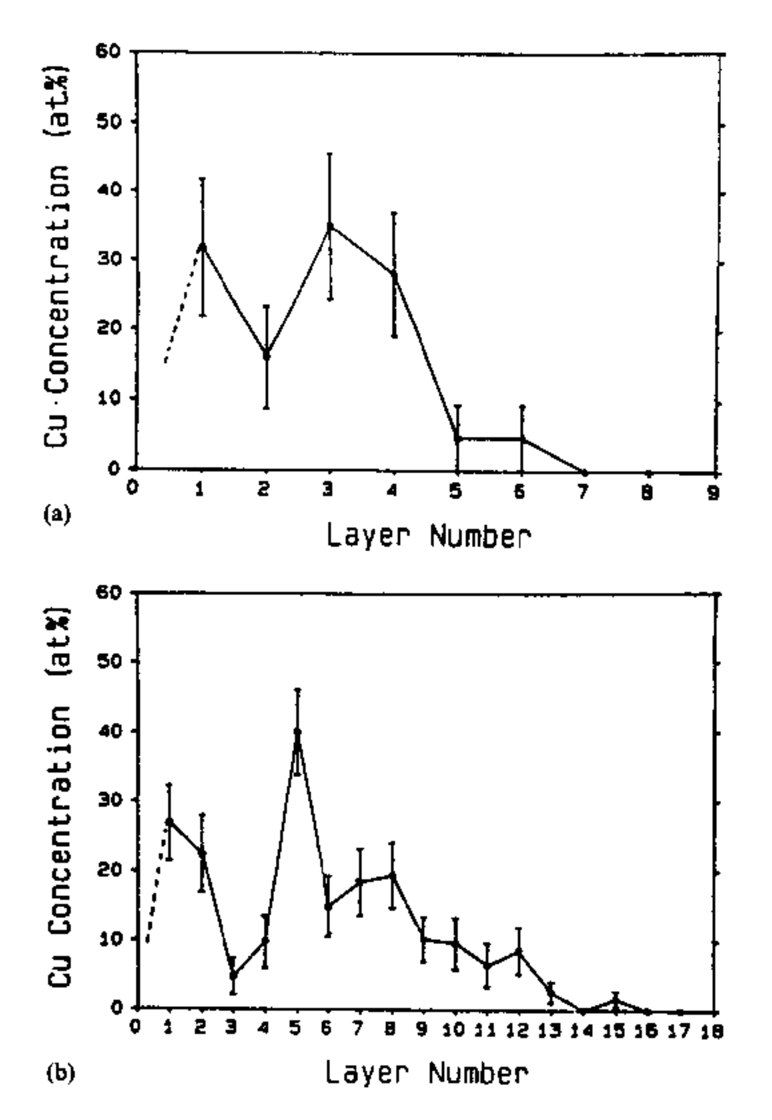


图 18-29 在 Al-1.7at%Cu 中用原子探针成分深度剖析表明，在(100)方向 GP 区内 Cu 浓度的变化。(a)在 Al-1.7at.%Cu 中 403K 时效 1000minGPI 区(Hono 等，1986b)，(b)在 Al-1.7at%Cu 中 423K 时效 2880minGP Ⅱ 区(Hono 等，1989)(引自 Hirano，1988；Scr. Metall.)

• p. 547 •

Hono 等(1989)分析表明，这些由两层几乎是纯 Al 层隔离开的富 Cu 层所构成的 GP Ⅱ 区如图 18-29(b)所示。而且发现富 Cu 层的成分是 30—40at.%Cu。成核和生长的早期

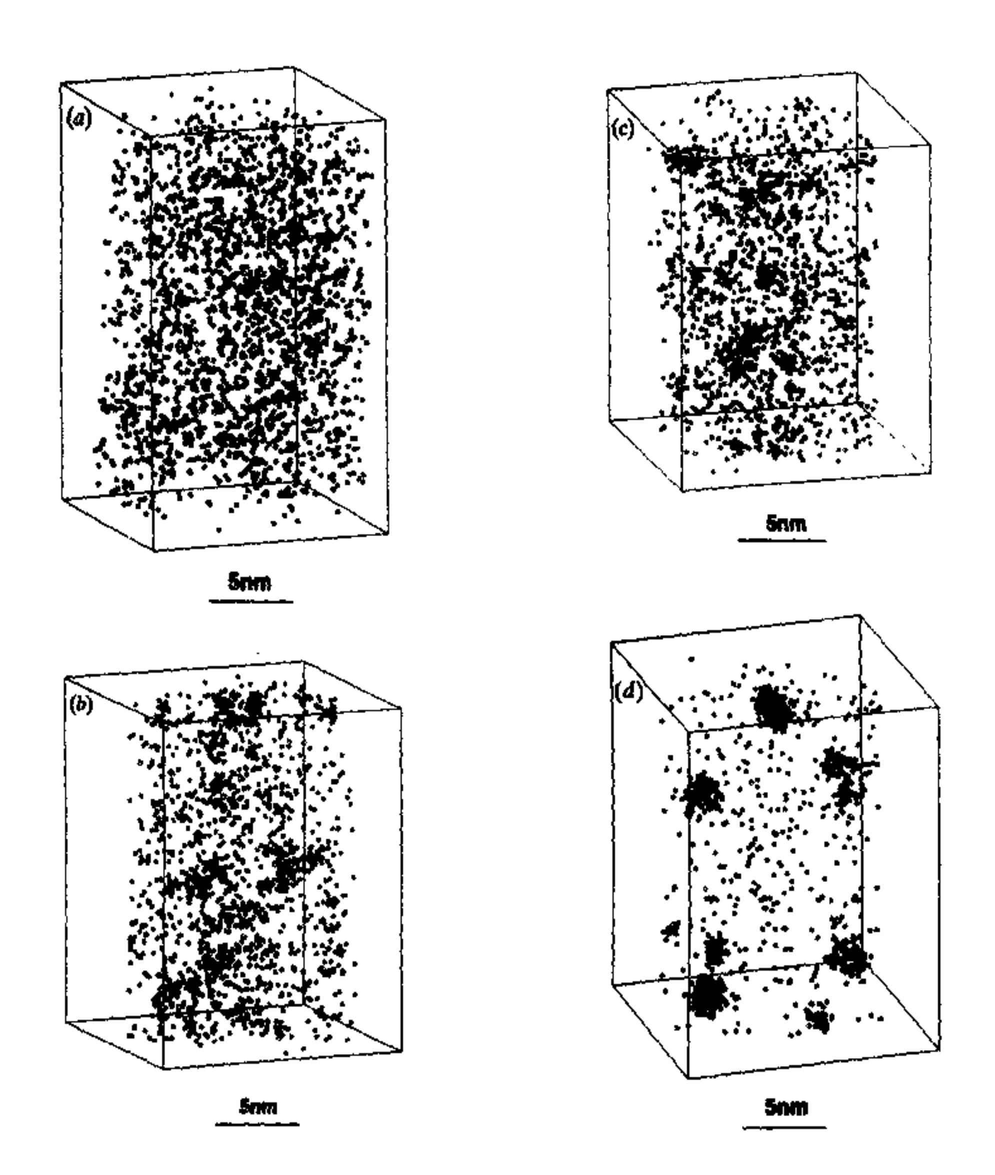


图 18-30　Cu-1at%Co450℃时效 PoSAP 分析 Co 原子的三维分布图，(a)10min，(b)30min，(c)2h，(d)24h。Co 沉淀的形成和 Co 从基体中逐渐减少清楚可见

原子探针研究是 Wendt 和 Haasen(1985)在 Cu-Co 合金中进行的，他们在 550℃时效的 Cu-2.7at%Co 中测量了临界成核尺寸是 0.8nm。这值大于按经典成核理论所预期的临界尺寸值为 0.2nm，结果产生了很大的争论。LeGoues 和 Aaronson(1986)用透射电镜研究表明是与经典理论相符合，他认为这偏差是由于 Wendt 和 Haasen 的原子探针工作在较低的温度下进行所引起的。随后 Wagner(1990)利用小角度中子衍射研究指出，存在一个先于富 Coα 相沉淀的前兆阶段。这些前兆期是由或大或小的浓度起伏所表征，它们的出现将改变以后的沉淀条件。因此甚至在简单系统如 Cu-Co 中成核行为还不大清楚。在 Cu-1at.%Co 中 450℃不同时效时间的 PoSAP 分析如图 18-30(Cerezo 等，1992c)所示。在这些图像中每个点代表测定单个 Co 原子的位置，Cu 原子没有显示出来。Co 原子分布清楚

地表明，沉淀开始形成和Co从基体逐渐减少的过程、因此从PoSAP得到的数据能够比通常的原子探针分析更详细地表征这个过程。利用此技术将有可能阐明Cu-Co合金和其它系统中相分解的开始阶段。

• p. 548 •

18.5.5 偏析和点阵缺陷

• p. 549 •

晶界偏析已被广泛研究，在工程合金中控制沿晶间断裂有不小的作用。用于测量偏析的通用技术是俄歇电子能谱和分析电镜。俄歇能谱有较高的深度分辨，但仅能应用到被断裂后曝露的晶界，提供了整个晶界区的平均成分。在X射线分析和在透射电镜中电子能量损失谱的应用能够进行内界面的测量，但在这种情况下垂直于晶界的空间分辨是受探测孔径大小的限制。因此通常解释这种测量结果用“单层成分来表示，然而偏析可能不是单层的形式也不是均匀分布。FIM和原子探针技术所提供的高空间分辨是晶界偏析分析的唯一工具。在这些研究中FIM的有力例子如图18-31所示的是含Mo轴承钢晶界附近的场离子显微图像。在图像中晶界的位置是由亮点线所标明，用原子探针分析证实，这些亮点线是C和Mo原子的偏析像。还能见到小的MoC沉淀钉扎在晶界。然而应该指出在FIM方法中所分析到的材料体积是很有限的，这就意味着除了很细晶粒（<1μm）的材料之外，在试样中观察到晶界的随机性几率是很低的。因此需要用透射电镜来检查预选试样，在晶粒大小大于10μm情况下，用脉冲抛光技术把材料可控制地少量剥离使晶界显露在分析的区域。第二个限制是由于成像时所加电场带来的应力施加在试样上可能导致试样脆性断裂。当发生沿晶断裂的情况下进行晶界的原子探针分析特别困难，而在这种情况下恰 好用俄歇能谱分析最合适。相反，在晶界偏析抑制沿晶断裂的情况下，用俄歇能谱分析不可能。而由于充分高的机械强度适合使用原子探针分析。在W-25at.%Re中1913K退火5hRe偏析到晶界的程度由Hu和Seidman（1990）进行了测量。在这些实验中，使用原子探针分析前，先用透射电镜确定晶界的原始状态。所有的晶界几乎都是纯扭转（twist）晶界，可以用电子衍射分析来测量扭转角。$\Sigma \approx 17$晶界原子探针分析例子如图18-32(a)所示，分析的方向在右角到晶界面，在这方向能够得到可能最高的空间分辨率。这个分析例子清楚表明偏析完全局限于晶界的原子层。偏析随扭转角的变化如图18-32b所示，结果表明除晶界靠近$\Sigma \approx 3$扭转取向（$\theta/2=35°$）外，偏析因子随着半旋转角的正弦单调增加。在场离子显微镜试样中测定位错的存在是比较困难的，因面FIM和原子探针技术用于这些缺陷的研究受到某些限制。然而在Fe-1.0at.%C试样中Chang等人（1992）用成像原子探针研究表明，碳偏析到位错，指出了这方面研究的潜力。如前面所描述，如果有一个伯格斯矢量垂直于表面，有一位错相交在场离子显微试样表面靠近主晶体极面，将使极面显示出螺旋状如图18-33(a)所

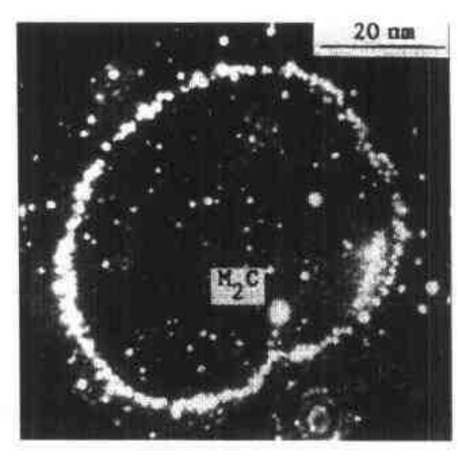


图 18-31　Fe-0.2wt.%C-0.52wt.%Mo 钢620℃时效100s（Stark和Smith，1987）晶界的场离子显微像。构成装饰（decorate）晶界的亮点原子是Mo和C，这说明碳化物沉淀成像较亮，并钉扎在晶界导致“心脏”形状

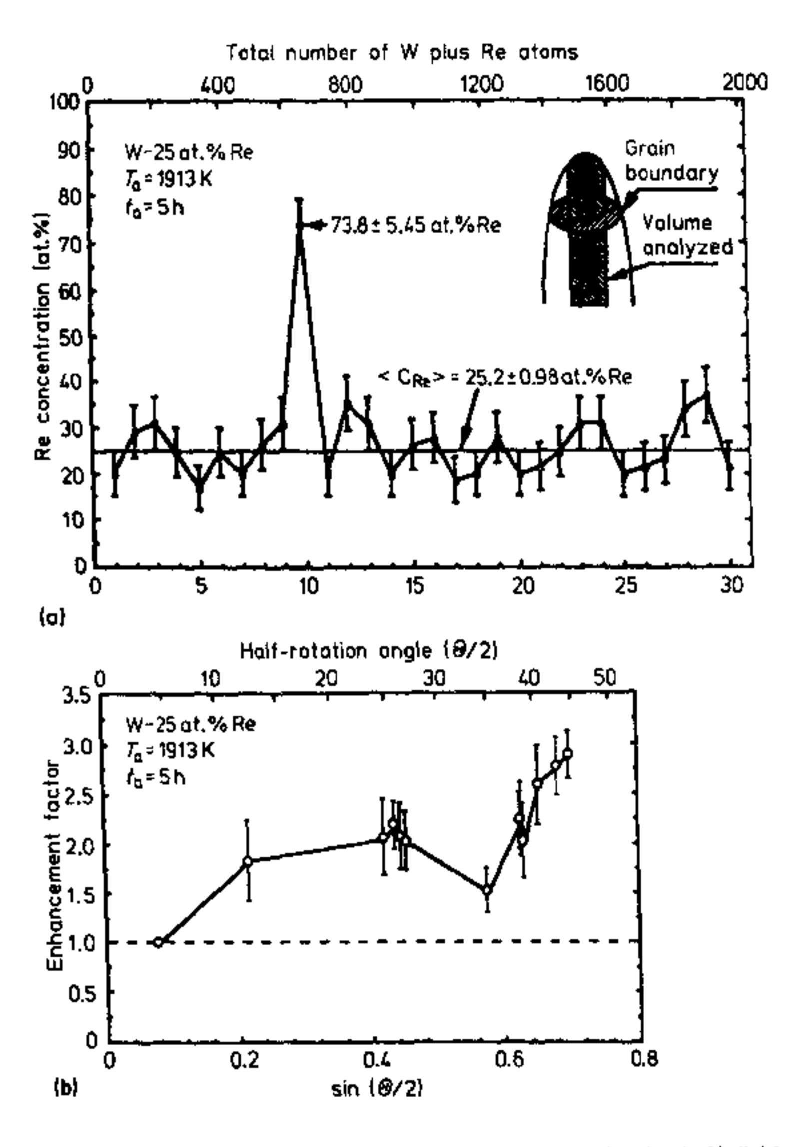


图 18-32 在 W-25at.%Re 中,1913K 退火 5h 晶界的原子探针分析。(a)成分深度剖析表明 Re 的浓度越过 Σ≈17 晶界。每次测量代表单原子面成分,引自 Phys. Rev. Lett. Hu 和 Seidman(1990)。(b)偏析增强因子随着扭转角而变化引自 Mat. Sci. Eng. Seidman(1991)

示。当位错到达试样表面在 FIM 显微像中螺旋的末端便标记出位错点。图 18-33(b)是从 $m/n=6$ 的 C^{2+} 谱峰门脉冲区的 IAP 像显示出有一个碳原子簇。测定碳的位置和分析前得到的 FIM 像相重叠,碳与显露在试样表面上的位错点相联系是很清楚的如图 18-33(c—d)所示,这是 Cottrell 气团的第一次直接观察。

• p. 550 •

18.5.6 表面研究

在有序化研究中,原子探针所具有的原子层的深度分辨是表面偏析分析的有力工具。然而在深度及横向上高空间分辨技术,从单原子层中收集到的原子数目是很少的,从而大大地降低了测量精度。在后来的工作中,为了改善化学分析的统计意义,对分析表面进行

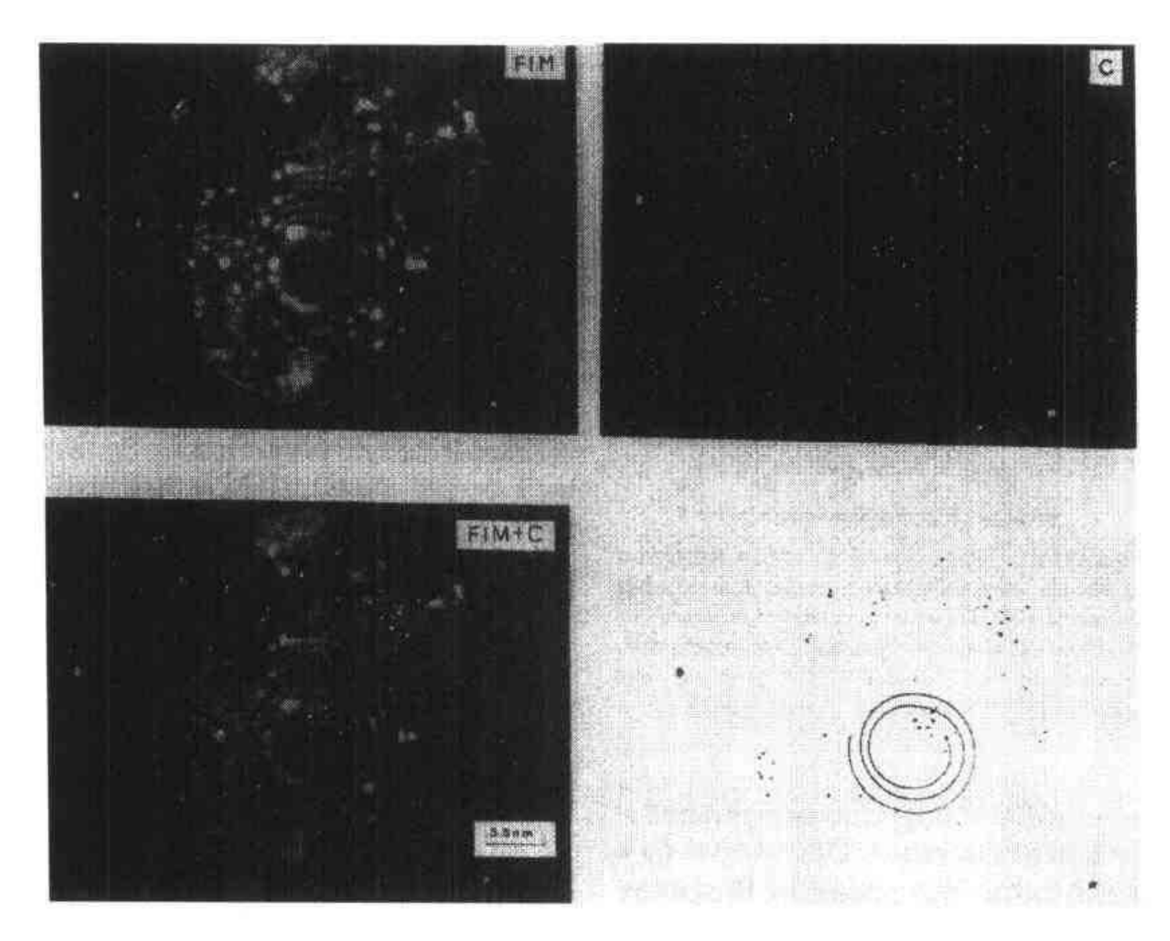


图 18-33　在 Fe-1.0at.%C 中，C 偏析到位错的成像原子探针分析

· p.551 ·

重复退火和分析来克服这个问题。Sakurai 等人(1986)对 Ni-Cu 合金中表面偏析进行广泛研究，他们发现 Cu 偏析到 Cu 的体浓度低于 84at.%的合金表面。对 Cu 的体浓度为 6.2at.%试样观察到单层偏析，并且 Cu 的浓度与不同退火温度的 Arrhenius 曲线相拟合，测得的偏析焓(enthalpy)对(100)面为 0.31eV 和(111)面为 0.25eV。对较高的 Cu 体浓度试样还观察到多层偏析，但对 Cu 高于 84at.%的合金其偏析行为相反，观察到 Ni 偏析。这点没有预见到，但观察到的偏析行为表明，与 Sinfelt 等人(1972)观察到的苯中环己烷脱氧所使用的 Cu-Ni 催化性能附合得特别好，如图 18-34 所示。从表面偏析的测量可以说明在 Cu 浓度高于 84at.%的合金中观察到催化活性的降低，这点以前无法解释。Tsong 等人(1988)研究 Pt-Rh 合金的表面偏析表明，Pt 偏析到表面与理想溶液模型预言的相反。还发现当合金含少量硫杂质时，表面偏析行为相反而且表面是 Rh 富。在这种情况下表面偏析的浓度是振荡的，即 Rh 富表面层下面是 Rh 贫层，以此类推。这种连续浓度振荡至少是 3 个原子层也可能多至 7—8 原子层(Tsong 和 Ahmad，1990)甚至当硫的体浓度仅 100ppm(Ahmad 和 Tsong，1985)发现硫在 Pt-Rh 合金表面层形成，因此提出硫杂质存在使偏析行为改变是由于共偏析过程。Sano 和 Sakurai(1990)测量了 Pt-Rh 合金在 600℃和 700℃时表面偏析发现，Pt 在 700℃呈表面偏析，但在低温时行为相反。这个研究结果与按振动熵(vibrational entropy)推导的 Pt 偏析模型相符合。如果温度降低，焓将克服熵，因此

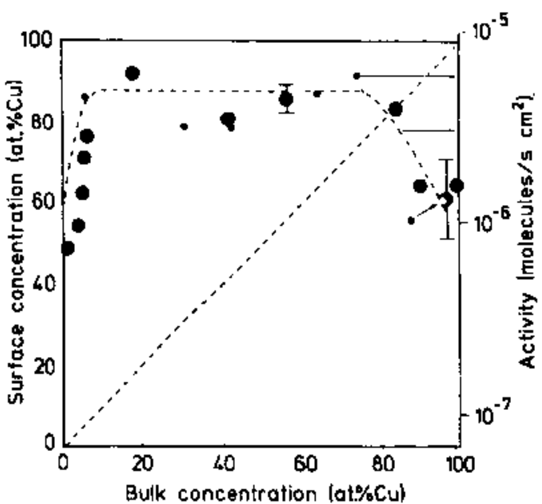


图 18-34 Sakurai 等人(1986)应用原子探针测量 Ni-Cu 合金中表面偏析的成分和 Sinfelt 等人(1972)测量 Ni-Cu 合金在环已烷脱氧时的催化活性(引自 Sakurai 等, Phys. Rev. B)

• p. 552 •

偏析行为将与理想溶液所预期的相反。Mc-cabe 和 Smith(1983)用成像原子探针作为大接收角原子探针进行了 Pt-22at. %Rh 合金表面氧化研究。他们发现当合金在 600℃和 800℃时形成空气氧化物和空气冷却时形成氧化物是 Rh 富,在所构成的氧化物中金属高达 80%。当试样在缓慢地炉冷氧化时 Rh 浓度略有降低,在这种条件下氧化物外表面 Pt 的成分明显地高。进一步的工作由 Poul-ston 和 Smith(1992)用 PoSAP 研究表明,Rh 富氧化物层是 Pt-17at. %Rh 合金在 600℃或 800℃,1h 的氧化时所形成的,有一个 Rh 贫合金的基本区如图 18-35 和图 18-36 所示。当试样在空气中 800℃氧化 1h,在 H_2 中 400℃加热 30min,表面保持 Rh 富如图 18-36(c)所示。这些结果表明了催化剂材料表面成分对热处理历史的敏感性,并指出甚至热处理有很小的变化,对催化剂的活性也会有显著的影响。Grovenor 和 Cerezo(1989)应用 PLAP 研究了室温硅和 GaAs 空气氧化时表面形成的氧化物称为固有的氧化,Si 表面很快形成其成分为 SiO 的薄氧化物层,当氧化时间超过 24h,薄层生长厚度的限度约为 1nm。SiO 的氧化物成分与整个氧化物分析是一致的,但发现与标准的 RCA 处理的"清洁"Si 试样不同,形成了 2nm 的 SiO_2 层。当用 RCA 清洁表面时常说有固有氧化物覆盖,这种情况下其氧化物构成就明显不同。Grovenor 等人(1985)分析了用湿空气在 800℃氧化 10min 的 Si 表面发现在 SiO_2 氧化物和下面 Si 基体之间界面上有一层 0.4—0.6nm SiO 层如图 18-37 所示。虽然这种界面相在平衡基态中没有被预测到,SiO_2 生长必然引起在 Si 基体上体积增加 150%,指出在这过程中应变引起稳定 SiO 亚氧化物。基于 PLAP 数据,从各种其它方法,Stoneham 等人(1987)提出一个 Si 氧化替换模型,氧化不发生在 Si/SiO_2 界面,而是发生在包括氧化物 SiO 界面层在内的氧化物活性层之上如在 PLAP 所见到的。

• p. 553 •

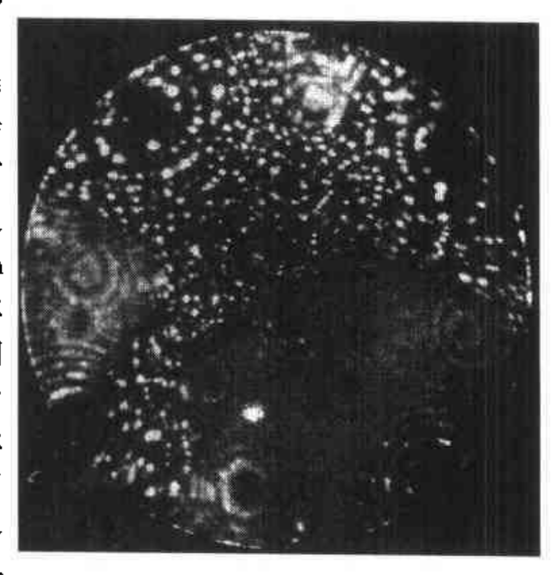
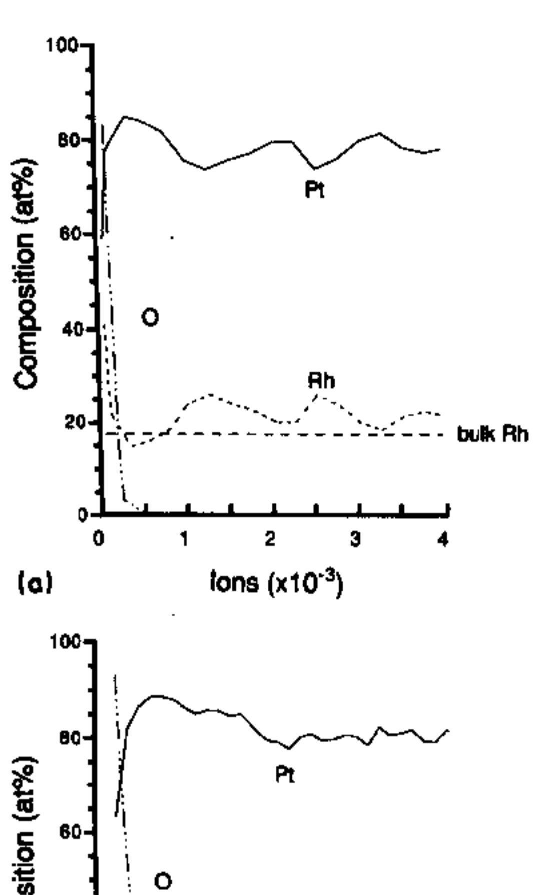


图 18-35 Pt-17at. %Rh 试样在一个大气压下 800℃加热 1h 氧化的场离子显微像。试样表面大部分被氧化物所覆盖,但在无覆盖下的金属场蒸发显示出较大区域的晶体细节如在像的右下方较大区域(Poulston 和 Smith 1992)



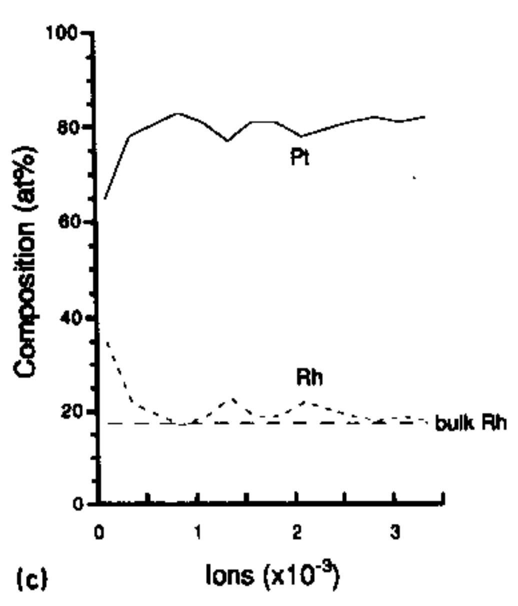


图 18-36　在试样表面 20nm 面积上用 PoSAP 分析得到(Poulston 和 Smith 1992)Pt-17at.% Rh 试样表面成分深度部析。(a)600℃空气氧化 1h 后,(b)800℃空气氧化 1h 后,(c)800℃在空气中氧化 1h,然后在氢气中降低温度到 400℃加热 30min

18.5.7　多层材料

• p. 554 •

目前在多层金属材料领域中若干应用有很大意义,不仅因为在多层膜中观察到有新的性能,而且还因为使这些纳米结构材料有可能制备成具有特殊应用的材料特性。因为在这些薄膜中每层仅 1—10nm 厚度并常常是纳米晶,在确定薄膜最终性质时晶界和层间界面起着决定性的作用。在晶界和界面分析领域中具有高分辨的原子探针技术有可能对这些新材料的了解做出重要贡献。早期原子探针在研究界面化学方而已显示出技术的潜力,显然到现在已进行了在场离子显微试样上沉积层的研究(Cerezo 等,1989b,1991b,Conyers,1992)。通过用溅射沉积生长的 Fe-Cr 多层金属膜的原子探针成分深度剖析如图 18-38 所示。在薄的 Fe 层内显示高含量 Cr 表明可能发生了某些共沉积。还发现在沉积系统中产生严重的 C 沾污,择优在 Cr 层,虽然 Cr 沉积的速率较高。这结果与金属碳化物形成焓的测量相一致。Cr 大于 Fe。同样的多层 Fe-Cr 试样从 PoSAP 分析的同位面重构如图 18-39 所示。从 PoSAP 获得的微结构数据的三维特性表明,能够对化学的相互扩散和界面纳米尺度粗糙度独立地进行研究,因此也能从单层性能上对两个效应的作用进行研究。

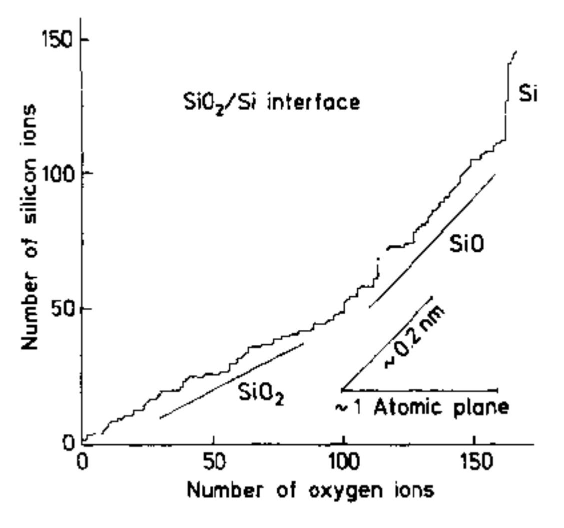


图 18-37 在空气中 800℃Si 试样表面热氧化 10min 形成的 SiO_2/Si 界面 PLAP 分析台阶图 (Grovenor 和 Cerezo 1989)，发现在 SiO_2 和下面 Si 之间界面上有 SiO 成分区 2—3 原子层厚度

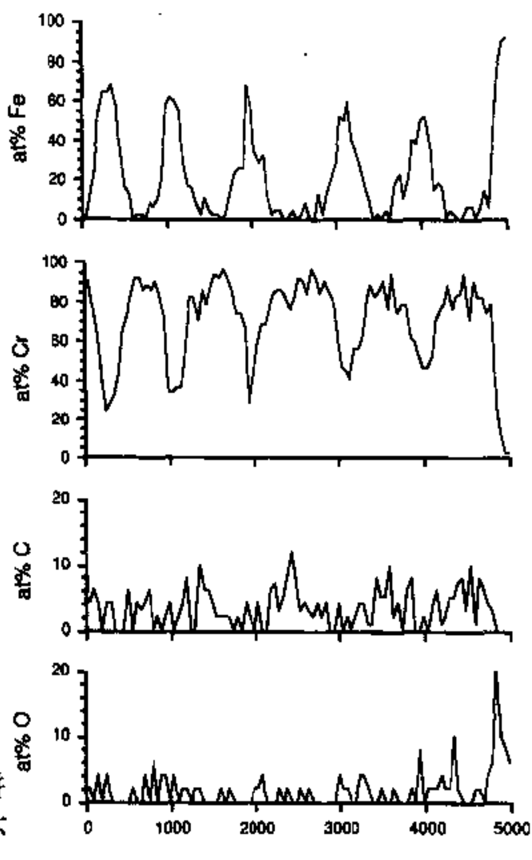


图 18-38 用溅射沉积到 Fe 的离子显微试样上生长的 Fe-Cr 多层金属膜原子探针分析。在多层膜中薄 Fe 层的成分没有达到 100%Fe，表明在沉积期间发生了某些混合。剖析图最右边 Fe 浓度上升标明基体材料的开始，并且在基体进入溅射装置期间形成氧化物使氧浓度升高

• p. 555 •

PoSAP 还应用于研究多重量子阱(MQW)结构的化学，用激光脉冲蒸发而不用高压脉冲蒸发(Liddle 等 1990；Mackenzie 等 1992)，在这些研究中试样是在半导体基片上处延生长制备 MQW 膜，Liddle 等人(1988)提出了用化学蚀刻和机械抛光相结合特殊的制备方法。这方法要求具有选择性的蚀刻，能使与基片分离而不影响所保留的处延层。用在半导体激光和光二极管器件上的 GaInAs/InP 重要系统在技术上能满足这个要求。在 InP 上生长的 GaInAs/InPMQW 生长层的 PoSAP 分析建立的成分图如图18-40所示。在两个 InP 缓冲层之间 GaInAs 量子阱能清楚地见到。从这些像能看出界而结构没有突变，特别是在阱的一边界面扩散多子另一边。这就更清楚地表明界面的同位面重构如图 18-41 所示，用 PoSAP 越过界而成分剖析构成的数据发现在界面由于化学的相互混合产生了准三元合金，P 的"尾部"比 In 更进一步扩散到阱内，这是点阵匹配显示出使其越过梯度。

• p. 556 •

18.6 将来发展方向

尽管高分辨表而分析和微分析技术领域有重要的改进，但原子探针仍能在尽可能高的空间分辨下提供准确直接解释的数据，在科学仪器群体中保持着唯一的位置。技术的继续发展特别是三维原于探针的最近进展显示出更大的潜力。作为材料科学发展的新领域

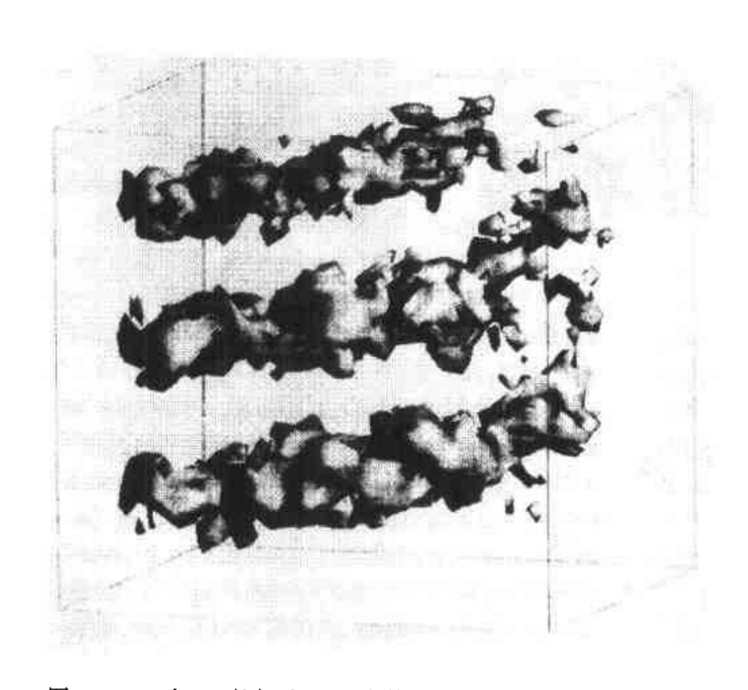


图 18-39　在 Fe 的场离子显微镜试样上用溅射沉积生长的 Fe-Cr 多层金属膜 PoSAP 分析 Fe 区的同位面重构。表面是通过 25at. %Fe 处所有的点画出

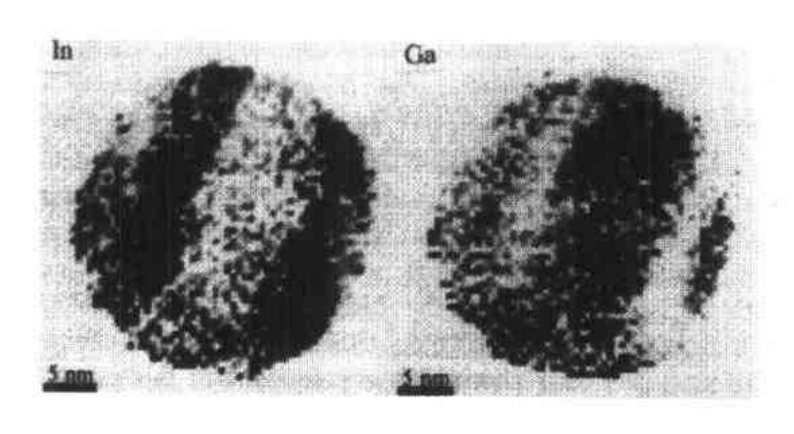


图 18-40　用金属有机化学蒸气沉积生长在 InP 基片上的 GaInAs/InP MQW 膜的 PoSAP 分析成分图。用灰度标尺代表局部区域成分，黑色分别代表 In 和 Ga 的高浓度。阱显示在 Ga 像中的暗区，InP 势垒层在 Ga 像中是亮区而在 In 像中则是暗区

如多层金属膜，纳米晶材料和高性能合金，原子探针数据能提供了解这些超细尺度微结构化学。通过这些基本了解就能全面优化材料的性能。PoSAP 已经表明进一步丰富的信息能从三维原子探针分析得到。技术的发展主要是在克服早期仪器带来的不足之处(Bostel 等，1989；Miller，1991，1992)。当前重要的工作是致力于克服出现在串联位置灵敏系统上的限制。发展平行连接检测系统不仅在检测效率上(因而分析精度)有总的改善，而且使这种技术能应用于研究非金属的偏析。未来几年更进一步的工作仍然是进一步改进技术和仪器制造，有可能使材料在原子尺度上达到直接三维重构的能力。

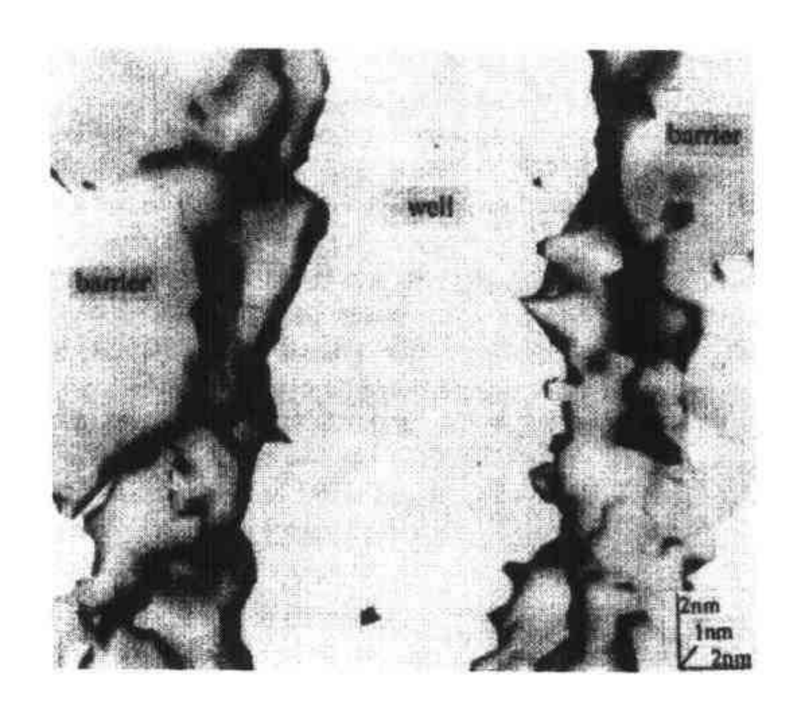


图 18-41　图 18-39 所示 GaInAs/InP MQW 横界面结构的同位面重构，表明量子阱两边界面(Mackenzie 等，1992)。从界面到像的右边比较粗糙，与左边界面相比没有化学突变

• p. 557 •

我们将要从这种尺度修正对相变处理的探讨，因为连续概念的应用把成分展宽成断裂点。现在原子探针数据的分析完全决定于统计方法，将要发展进一步的表征方法，从三维原子探针得到定量信息。这些发展将和改进模型相结合起来。现在已将从 PoSAP 得到的原子尺度化学信息，直接与试样的原子尺度模型进行比较。同时要改进仪器，不断增加可能得到的计算能力，不仅在每个实验室得到应用而且每个研究人员都能应用，使计算材料科学领域快速发展。实验证实是任何模型发展的重要部分为此将模型与三维原子探针数据进行直接比较是可能的，在这方面三维原子探针数据显得特别重要。

18.7 参考文献

Abe, T., Miyazaki, K., Hirano, K.-I. (1982), *Acta Metall. 30*, 357.
Ahmad, M., Tsong, T. T. (1985), *J. Chem. Phys. 83*, 388.
Beavan, P. A., Miller, M. K., Smith, G. D. W. (1979), *Inst. Met. Conf. Ser. 3*, I-12.
Blavette, D., Bostel, A. (1984), *Acta Metall. 32*, 811.
Blavette, D., Bostel, A., Sarrau, J. M. (1985), *Metall Trans. A 16 A*, 1703.
Bostel, A., Blavette, D., Menand, A., Sarrau, J. M. (1989), *J. de Physique 50-C8*, 501.
Boyes, E. D., Gai, P. L. (1976), in: *Proceedings of EMAG 1975*. New York: Academic Press, p. 267.
Brenner, S. S., Miller, M. K., Soffa, W. A. (1982), *Scr. Metall. 16*, 831.
Brenner, S. S., Miller, M. K., Camus, P. P., Soffa, W. A. (1984), *Acta Metall. 32*, 1217.
Brown, J. E., Cerezo, A., Godfrey, T. J., Hetherington, M. G., Smith, G. D. W. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6*, 293.
Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys. 28*, 258.
Cerezo, A., Hetherington, M. G. (1989), *J. de Physique 50-C8*, 523.
Cerezo, A., Godfrey, T. J., Smith, G. D. W. (1988), *Rev. Sci. Instrum. 59*, 862.
Cerezo, A., Godfrey, T. J., Grovenor, C. R. M., Hetherington, M. G., Hoyle, R. M., Jakubovics, J. P., Liddle, J. A., Smith, G. D. W., Worrall, G. M. (1989a), *J. Microscopy 154*, 215.
Cerezo, A., Hetherington, M. G., Petford-Long, A. K. (1989b), *J. de Physique 50-C8*, 349.
Cerezo, A., Hetherington, M. G., Hyde, J. M., Miller, M. K. (1991a), *Scr. Metall. Mater. 25*, 1435.
Cerezo, A., Hyde, J. M., Hetherington, M. G., Petford-Long, A. K. (1991b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 230*, 79.
Cerezo, A., Hyde, J. M., Miller, M. K., Beverini, G., Setna, R. P., Warren, P. J., Smith, G. D. W. (1992a), *Surf. Sci. 266*, 481.
Cerezo, A., Hetherington, M. G., Miller, M. K., Smith, G. D. W., Underkoffler, J. S. (1992b), *Surf. Sci. 266*, 471.
Cerezo, A., Hyde, J. M., Miller, M. K., Petts, S. C., Setna, R. P., Smith, G. D. W. (1992c), *Phil. Trans. R. Soc. London A. 341*, 313.
Chang, L., Barnard, S. J., Smith, G. D. W. (1992), in: *The Fundamentals of Ageing and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products*: Krauss, G., Repas, P. E. (Eds.). Warrendale, PA: AIME, p. 19.
Conyers, J. (1992), *Fe–Cr Multilayer Films*, Part II thesis, Oxford University, June 1992.
Cowley, S. A., Hetherington, M. G., Jakubovics, J. P., Smith, G. D. W. (1986), *J. de Physique 47-C7*, 211.
Delargy, K. M., Smith, G. D. W. (1983), *Metall. Trans. A 14 A*, 1771.
Godfrey, T. J., Hetherington, M. G., Sassen, J. M., Smith, G. D. W. (1988), *J. de Physique 49-C6*, 421.
Goodman, S. R., Brenner, S. S., Low, J. R. (1973), *Metall Trans. 4*, 2371.
Grovenor, C. R. M., Cerezo, A. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 5089.
Grovenor, C. R. M., Cerezo, A., Smith, G. D. W. (1985), *Inst. Phys. Conf. Ser. 76*, 423.
Hellsing, M., Karlsson, L., Andrén, H.-O., Nordén, H. (1985), *J. Phys. E 18*, 920.
Hetherington, M. G., Cerezo, A., Jakubovics, J. P., Smith, G. D. W. (1984), *J. de Physique 45-C9*, 429.
Hetherington, M. G., Cerezo, A., Jakubovics, J. P. (1988), *J. de Physique 49-C8*, 673.
Hirano, K. (1988), *Scr. Metall. 22*, 937.
Hono, K., Hashizume, T., Hasegawa, Y., Hirano, K., Sakurai, T. (1986a), *Scr. Metall. 20*, 487.
Hono, K., Satoh, T., Hirano, K. (1986b), *Phil. Mag. A 53*, 495.
Hono, K., Sakurai, T., Pickering, H. W. (1989), *Metall. Trans. A 20 A*, 1585.
Hopgood, A. A., Nicholls, A., Smith, G. D. W., Martin, J. W. (1988), *Mater. Sci. Technol. 4*, 146.
Horton, J. A., Miller, M. K. (1987), *Acta Metall. 35*, 133.
Hu, J. U., Seidman, D. N. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1615.
Hyde, J. M., Cerezo, A., Hetherington, M. G., Smith, G. D. W. (1991), in: *Applications of Supercomputers to Engineering II*: Brebbia, C. A., Howard, D., Peters, A. (Eds.). New York: Elsevier, pp. 465.
Hyde, J. M., Cerezo, A., Hetherington, M. G., Miller, M. K., Smith, G. D. W. (1992), *Surf. Sci. 266*, 370.
Karataev, V. I., Mamyrin, B. A., Schmikk, D. V. (1972), *Sov. Phys.-Tech. Phys. 16*, 1177.
Kellogg, G. L., Tsong, T. T. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 1184.
LeGoues, F. K., Aaronson, H. I. (1986), *Metall. Trans. A 17A*, 742.
Liddle, J. A., Norman, A., Cerezo, A., Grovenor, C. R. M. (1988), *J. de Physique 49-C6*, 509.
Liddle, J. A., Long, N. J., Petford-Long, A. K. (1990), *Mater. Charact. 25*, 157.
Mackenzie, R. A. D., Cerezo, A., Grovenor, C. R. M. (1992), *Inst. Phys. Conf. Ser. 117*, 87.
McCabe, A. R., Smith, G. D. W. (1983), *Platinum Met. Rev. 27*, 19.
Melmed, A. J. (1989), *J. de Physique 50-C8*, 547.
Miller, M. K. (1987a), *J. de Physique 48-C6*, 565.
Miller, M. K. (1987b), *J. Microscopy 147*, 159.
Miller, M. K. (1991), *Surf. Sci. 246*, 428.
Miller, M. K. (1992), *Surf. Sci. 266*, 494.
Miller, M. K., Smith, G. D. W. (1989), *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*. Pittsburgh: Materials Research Society.
Miller, M. K., Cerezo, A., Hetherington, M. G., Smith, G. D. W. (1994), *Atom Probe Field-Ion Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, to be published.

Mori, T., Wada, M., Kita, H., Uemori, R., Hori, S., Sato, A., Nishikawa, O. (1983), *Jpn. J. Appl. Phys. 22*, L203.
Müller, E. W. (1951), *Z. Phys. 131*, 136.
Müller, E. W. (1956), *J. Appl. Phys., 27*, 474.
Müller, E. W., Krishnaswamy, S. V. (1974), *Rev. Sci. Instrum. 45*, 1053.
Müller, E. W., Tsong, T. T. (1969), *Field-Ion Microscopy, Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier.
Müller, E. W., Panitz, J. A., McLane, S. B. (1968), *Rev. Sci. Instrum. 39*, 83.
Panitz, J. A. (1974), *J. Vac. Sci. Technol. 11*, 206.
Poschenrieder, W. P. (1972), *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 9*, 357.
Poulston, S., Smith, G. D. W. (1992), in: *Catalysis and Surface Characterisation*: Dienes, T. J., Rochester, C. H., Thomson, J. (Eds.). London: Royal Society of Chemistry, p. 228.
Pumphrey, P. H., Akhurst, K. N. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6*, 211.
Sakurai, T., Hashizume, T., Kobayashi, A., Sakai, A., Hyodo, S. (1986), *Phys. Rev. B34*, 8379.
Sano, N., Sakurai, T. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 3421.
Seidman, D. N. (1991), *Mater. Sci. Eng. A137*, 57.
Sinfelt, J. H., Carter, J. L., Yates, D. J. C. (1972). *J. Catal. 24*, 280.
Smith, A. W., Rawlings, R. D. (1976), *Phys. Status Solidi 34*, 117.
Stark, I., Smith, G. D. W. (1987), *J. de Physique 48-C6*, 447.
Stoneham, A. M., Grovenor, C. R. M., Cerezo, A. (1987), *Phil. Mag. B55*, 201.
Tsong, T. T. (1978), *Surf. Sci. 70*, 211.
Tsong, T. T. (1990), *Atom Probe Field-Ion Microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.
Tsong, T. T., Ahmad, M. (1990), *Phys. Rev. B42*, 1464.
Tsong, T. T., Ren, D. M., Ahmad, M. (1988), *Phys. Rev. B38*, 7328.
Wagner, W. (1990), *Acta Metall. Mater. 12*, 2711.
Waugh, A. R., Boyes, E. D. (1976), *Surf. Sci. 61*, 109.
Waugh, A. R., Southon, M. J. (1977), *Surf. Sci 68*, 79.
Wendt, H., Haasen, P. (1985), *Scr. Metall. 19*, 1053.
Zhu, F., von Alvensleben, L., Haasen, P. (1984), *Scr. Metall. 18*, 337.

一般阅读资料

Bowkett, K. M., Smith, D. A. (1970), *Field-Ion Microscopy*. Amsterdam: North-Holland.
Haasen, P. (1985), "The Early Stages of Decomposition of Alloys"; *Metall. Trans. 16A*, 1173.
Haasen, P., Wagner, R. (1985), "Application of Analytical Field-Ion Microscopy to the Decomposition of Alloys"; *Annu. Rev. Mater. Sci. 15*, 43.
Miller, M. K., Smith, G. D. W. (1989), *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*. Pittsburgh: Materials Research Society.
Miller, M. K., Cerezo, A., Hetherington, M. G., Smith, G. D. W. (1994), *Atom Probe Field-Ion Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, to be published.
Müller, E. W., Tsong, T. T. (1969), *Field-Ion Microscopy, Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier.
Sakurai, T., Sakai, S., Pickering, H. W. (1989), *Atom Probe Field-Ion Microscopy and its Applications*. New York: Academic Press.
Tsong, T. T. (1990), *Atom Probe Field-Ion Microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.
Wagner, R. (1985), *Field-Ion Microscopy*. Berlin: Springer.

For further details on the current research in the areas of field-ion microscopy and atom probe microanalysis, the reader should consult the various proceedings of the International Field Emission Symposia. Recent proceedings may be found in *J. de Physique 49-C6*, *J. de Physique 50-C8*, *Surf. Sci. 246*, *Surf. Sci. 266*.

19 中子衍射

Robert B. Von Dreele

Manuel Lujan. Jr. Neutron Scattering Center,

Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, U. S. A.

(王元明 译)

目录

19.1 引言 …… 489

19.1.1 中子的基本性质 …… 489

19.1.2 中子源 …… 490

19.2 中子的探测 …… 494

19.3 中子吸收 …… 496

19.4 中子散射 …… 497

19.4.1 原子核散射 …… 497

19.4.2 磁散射 …… 499

19.5 中子衍射设备 …… 501

19.5.1 单晶衍射仪 …… 501

19.5.2 粉末衍射仪 …… 502

19.6 Rietveld 精化法 …… 506

19.6.1 Rietveld 最小二乘精化法 …… 507

19.6.2 背景强度的贡献 …… 507

19.6.3 布拉格强度的贡献 …… 508

19.6.4 恒定波长和飞行时间中子数据的粉末衍射线轮廓函数 …… 508

19.6.5 对轮廓系数的解释 …… 510

19.6.6 系统对强度的作用 …… 512

19.7 残余应力 …… 514

19.7.1 序言 …… 514

19.7.2 残余应力理论 …… 514

19.7.3 残余应力测量 …… 517

19.8 中子衍射的应用 …… 518

19.8.1 金属氧化物结构 …… 518

19.8.2 氢原子的标定 …… 519

19.8.3 磁结构 …… 521

19.8.4 阳离子分布 …… 522

19.8.5 X 射线和中子 Rietveld 精化法的结合 …… 523

19.8.6 残余应力的确定 …… 526
19.9 致谢 …… 527
19.10 参考文献 …… 528

符号与缩语表

A_B	在 0.1nm 时有效中子吸收长度
A_h	吸收修正
A_s	峰形对称性系数
b	中子散射长度
c	光速
d	d 面间距
e	电子电荷
$\mathrm{erfc}(x)$	补偿误差函数 $=1-\mathrm{erf}(x)$
E	动能
E	杨氏模量
$E(\tau)$	飞行时间粉末衍射峰轮廓函数中的指数衰减函数
E_h	消光修正
E_l, E_b	劳厄、布拉格消光修正
E_r	共振能量
E_x	消光系数；完整晶体的平均截面
f	散射因子
f	频率
$F(\boldsymbol{h})$	结构因子
f_i, g_i	Simpson 定理积分系数
$G(\Delta t, \Gamma)$	高斯分布函数
$\boldsymbol{h}$	倒易点阵矢量
$h, \hbar$	普朗克常量
$H(\Delta t)$	峰形状函数
I	核自旋
$I(\boldsymbol{h})$	布拉格强度
I_o, I_c	观察和计算的粉末衍射积分强度
k	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{K}$	原子磁矩方向的单位矢量
K_h	强度修正因子
K_V, K_R	Voigt, Reuss 容积模量
l	平均晶粒大小
L	中子飞行路径

L	洛伦兹修正
$L(\Delta t,\Gamma)$	洛伦兹分布函数
m_e, m_n, m_p	电子、中子、质子质量
m_h	反射重复度
N	飞行时间粉末衍射峰轮廓函数的归一化因子
N_0	单胞中原子数
O_h	择优取向修正
p	磁散射振幅
q	电荷
$\boldsymbol{q}$	磁交互作用矢量
$\boldsymbol{Q}$	动量传递矢量
R_0	March-Dollase 择优取向参数
R_p	粉末衍射峰形偏差
R_{wp}	加权的粉末衍射峰形偏差
r	距离
$\boldsymbol{S}$	散射矢量
S	磁矩
S_S	百分或相对微应变
T	温度
t, t_h	粉末衍射峰位
$t_{1/2}$	半衰期
U,V,W	高斯粉末衍射峰宽化的 Cagliotti 系数
u,v,x,y,z	飞行时间衍射峰轮廓函数系数
v	速度
V_c	单胞体积
w	和吸收有关的最小二乘权重
W_i	Debye-Waller 因子
x_i	相对于单胞原点的以分数表示的原子位置
X,Y	洛伦兹粉末衍射峰形宽化系数
Y_h	布拉格衍射对粉末衍射积分强度的贡献
z	零点误差
α,β	飞行时间粉末衍射峰轮廓函数的指数衰减系数
γ	洛伦兹半高宽
γ_n	中子磁矩
Γ	半高宽
Γ_a	吸收宽度
Γ_g	高斯半高宽
Γ_n	重发射共振宽度

ε	$\boldsymbol{h}$ 方向单位矢量
ζ	消光因子
η	赝 Voigt 调合系数
Θ	散射角
Θ_m	单色器散射角
κ	动量矢量
λ	波长
μ_B	玻尔磁子
μ_n	核磁子的中子磁矩
ν	泊松比
$\rho(r)$	位置 r 的散射密度
σ	总散射截面
σ_i^2	高斯方差系数
σ_c, σ_i	相干、不相干截面
σ_m, σ_{pm}	磁、顺磁截面
τ	中子飞行时间
χ^2	适配度
Ψ_z	中子波函数
Ω	立体角
CW	恒定波长
esd	估计的标准偏差
FWHM	半高宽
GPPD	通用粉末衍射仪,IPNS
HIPD	高强度粉末衍射仪,LANSCE
ILL	法国 Grenoble 的 Laue Langevin 研究所
IPNS	Argonne 国家实验室强脉冲中子源
ISIS	Rutherford-Appleton 实验室中子散射中心
LANSCE	Los Alamos 国家实验室 Manuel Lujan,Jr. 中子散射中心
rms	均方根
RSCF	实空间修正函数
SCD	单晶衍射仪,LANSCE
SEPD	特殊环境粉末衍射仪,IPNS
TOF	飞行时间

· p. 565 ·

19.1 引　　言

1936 年 Elsasser 首先确认中子的运动可以用波动力学来描述而且它能被晶体衍射。Mitchell 和 Powers(1936)用图 19-1 所示的仪器，通过实验清楚地证明了这一点。实验中，镭-铍源被置于粗石蜡中，中子被粗石蜡减速，形成了由速度引起的温度分布，对应于温度分布最大值的中子波长为 0.16nm。16 块大的 MgO 单晶被置于图 19-1 所示位置上，并使其(100)面与入射束和衍射束路径均呈 22°夹角，以满足对 0.16nm 的中子波的衍射条件。当旋转晶体使其偏离衍射条件时，在探测器上记录的中子强度会下降许多，这说明衍射是存在的。虽然，该实验证实了中子衍射的存在，但它并未给出任何定量信息。与此同时，热中子散射理论也在发展，在这方面 Fermi(1936)，Schwinger(1937)，Halpern 和 Johnson (1939)作出了主要贡献。

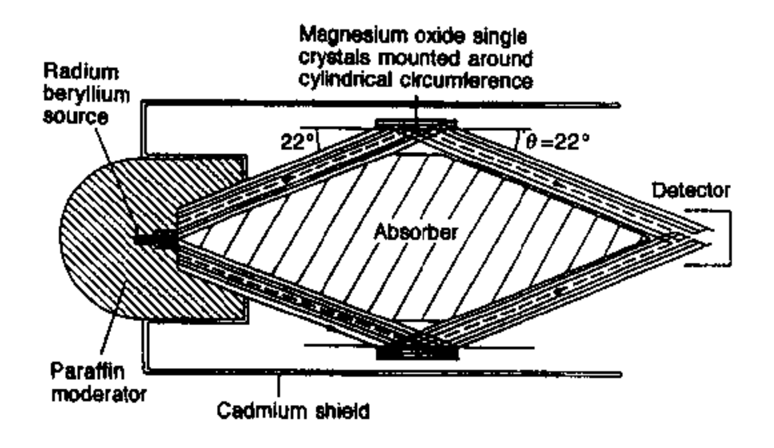


图 19-1　Mitchell 和 Power 演示中子衍射的仪器

1945 年，从核裂变反应堆可以提供足够的束流，以使从准直束中选取窄能带中子束成为可能后，中子散射研究方面迅速发展的局面出现了。随着中子衍射定量实验成功可能性的增长，理论研究范围也在不断扩展，并涉及到弹性与非弹性中子散射过程的绝大部分特征。在 Argonne 国家实验室，Zinn(1947)建造了第一台中子衍射仪。在同一时期，Placzek (1952)和 Van Hove(1954a,b,c)在理论研究方面也作出了重大贡献。Marshall 和 Lovesey (1971)，Squires(1978)和 Lovesey(1984)又对热中子散射理论作出了更新的解释。Bacon (1975)对中子衍射原理及其应用进行了基本解释。

19.1.1　中子的基本性质

中子是原子核的重要组成部分，其静态性质如表 19-1 所示，表 19-1 中也列出了磁矩，其单位为核磁子 $\mu_n = e\hbar/2m_p$。

运动粒子的质量、速度和相应波长的关系由 de Broglie 方程给出

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{19-1}$$

· p. 566 ·

表 19-1 中子的性质

质量，m_n	1.67493×10^{-27}kg
磁矩，γ_n	9.66286×10^{-27}J/T
	$1.91314\mu_n$
电荷，q	0
半衰期，$t_{1/2}$	624s

表中 h 是普朗克常量。如果将足够多的中子视为气体，那么，中子的温度可以通过均方根速度(rms)用 Maxwell-Boltzmann 分布来描述

$$E=\frac{1}{2}m_nv^2=\frac{3}{2}kT \tag{19-2}$$

从而

$$\lambda^2=\frac{h^2}{3m_nkT} \tag{19-3}$$

由方程(19-3)，可以得到在 273K 达到热平衡分布时，具有均方根速度(2200m/s)的中子波长为 0.155nm，平均动能为 34meV。这个波长正好和测试材料原子排列所用的波长和 X 射线衍射中所用的特征 X 射线波长相符。它也和典型的原子振动能量相一致。全体波长分布为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N}{N}&=\frac{2}{\lambda}\left(\frac{E}{kT}\right)^2\exp[-E/kT]\mathrm{d}\lambda\\&=\frac{2}{\lambda}\left(\frac{h^2}{2m\lambda^2kT}\right)^2\exp[-h^2/(2m\lambda^2kT)]\mathrm{d}\lambda\end{aligned} \tag{19-4}$$

这里，E 是波长为 λ 的中子动能。273K 时的波长分布可见图 19-2。图中也画出了典型的，由单色器所截取的窄波段的波长范围。

19.1.2 中子源

从 1945 年开始到目前为止，以 ^{235}U 和 ^{239}Pu 为燃料的许多裂变反应堆已经建成，其堆蕊中子流可达 10^{19}n/(s·m^2)，这些反应堆上已安装了 30 多台中子散射装置(表 19-2)。

· p. 567 ·

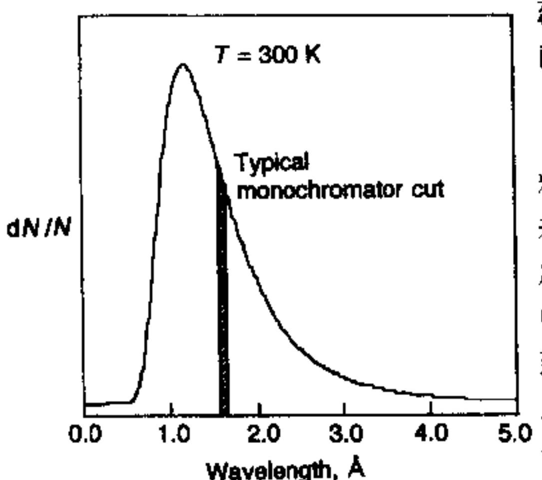


图 19-2 在 273K 热平衡时，中子波长的 Maxwell 分布。图中也给出了典型的，由单色器所截取的波带

一个典型的反应堆(图 19-3)由封装燃料、控制棒、减速剂和防护层组成。防护层的若干区域是可以穿透的，以使裂变反应中形成的中子可以直射到各种类型的散射装置中。每一中子束出口处的谱主要和它所观察到的减速剂温度有关。如果减速剂由石墨组成，其温度保持在 2000K，就会得到富短波中子谱，但用液氢(20K)作减速剂，会得到许多很长波长的中子。普通水或重水可以用作衍射源的减速剂，水温为室温。图 19-2 给出了由这样的减速剂所得到的谱，其最大束流为 ≈0.16nm。

表 19-2　中子反应堆出处(Moon,1985)

Name	Location	Flux $[n/(m^2 \cdot s)]$	No. inst.
HFIR	Oak Ridge National Laboratory, USA	1.2×10^{19}	9
HFR	Institut Laue Langevin, Grenoble, France	1.0×10^{19}	33
HFBR	Brookhaven National Laboratory, USA	1.0×10^{19}	11
R2	Stockholm, Sweden	4.0×10^{18}	5
NRU	Chalk River, Canada	3.0×10^{18}	6
HFR	Petten, The Netherlands	3.0×10^{18}	6
HWRR	Beijing, China	2.8×10^{18}	5
JRR-3	JAERI, Japan	2.7×10^{18}	17
RR-8	Moscow, USSR	2.5×10^{18}	4
ORPHEE	Saclay, France	2.0×10^{18}	15
FRJ-2	KFA Jülich, Germany	2.0×10^{18}	6
DHRUVA	Bhabha, India	1.8×10^{18}	9
DR3	RisØ, Denmark	1.5×10^{18}	6
MURR	Univ. of Missouri, USA	1.2×10^{18}	9
HIFAR	Lucas heights, Australia	1.0×10^{18}	7
OWR	Los Alamos National Laboratory, USA	1.0×10^{18}	2
NBSR	Nat. Inst. of Standards and Technology, USA	1.0×10^{18}	13
WWR-SM	Budapest, Hungary	9.0×10^{17}	5
SAPHIR	Würenlingen, Switzerland	7.0×10^{17}	4
CIRUS	Bhabha, India	6.0×10^{17}	8
BR2	Belgium	5.0×10^{17}	4
IRR-2	NRC-Negev, Israel	5.0×10^{17}	3
KUR	Kyoto Univ., Japan	3.0×10^{17}	5
JEEP II	Kjeller, Norway	3.0×10^{17}	6
RV-1	IVIC, Venezuela	3.0×10^{17}	3
BER II	Berla, Germany	2.0×10^{17}	5
HOR	Delft, The Netherlands	2.0×10^{17}	6
FRM	Munich, Germany	1.5×10^{17}	7
MNR	McMaster University, Canada	1.0×10^{17}	3
TRIGA-II	AOU, Austria	1.0×10^{17}	5

表 19-3　蜕变中子源出处

Name	Location	No. inst.	Proton current
ISIS	Rutherford-Appleton Laboratory, England	13	160 μA at 50 Hz
LANSCE	Los Alamos national Laboratory, USA	12	100 μA at 20 Hz
IPNS	Argonne National Laboratory, USA	9	13.5 μA at 33 Hz
KENS	KEK, Japan	16	4.0 μA at 20 Hz

最近，已经拟定了大量产生中子的可供选择的方案。通过蜕变反应，脉冲化的高能质子和重金属靶的交互作用可以导致中子破裂(Carpenter 等，1975)。这些中子可以被减速到某些热速度并用于衍射实验，基于这种想法已研制出几种装置(表 19-3)。这种类型的中子源可能优于反应堆中子源，特别是关心环境污染的地区。然而，某些中子散射实验难

· p. 568 ·

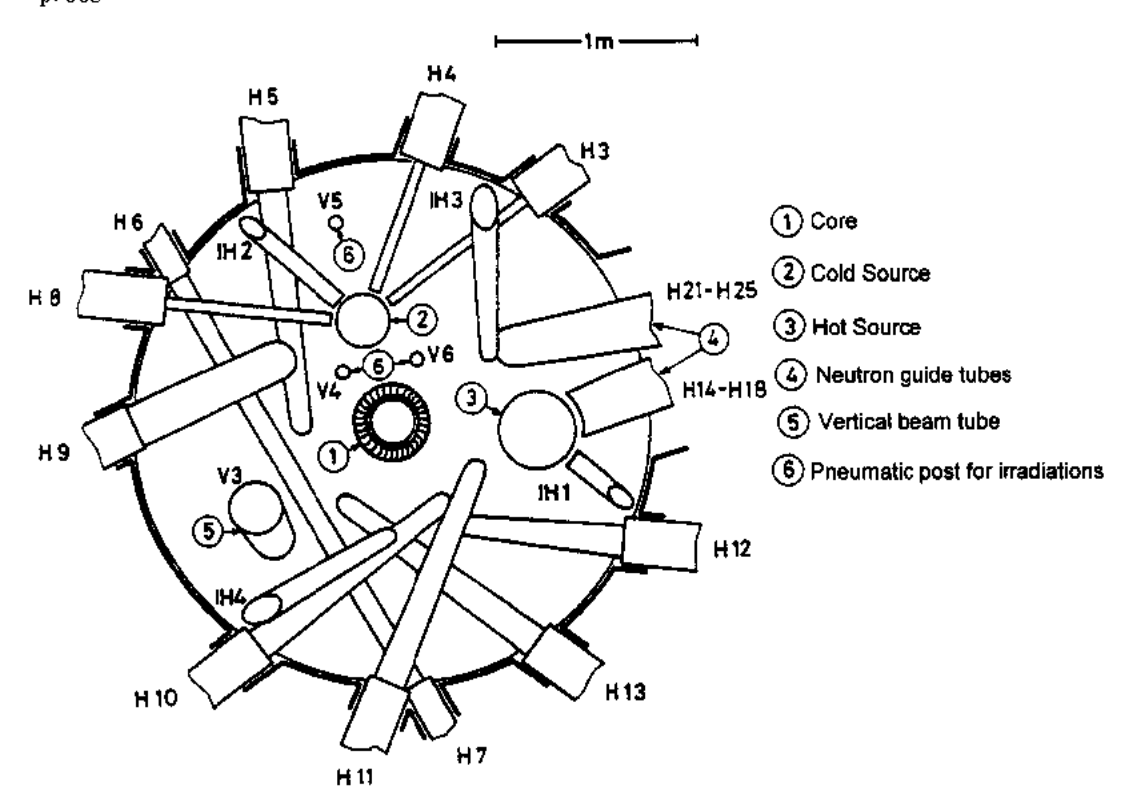


图 19-3　在 HFR 上的束流管配置图[Laue Langevin 研究所(ILL)，Grenoble，法国]

以用蜕变源来完成。Winder(1981)发表了一篇相当好的综述文章，在这篇文章中，他论述了除了特殊的仪器要求外，利用蜕变源可能完成的中子散射实验。

· p. 569 ·

产生中子的这种方法始于一束高能质子(>500MeV)，它由加速器产生，并直接打到重金属(如钨或^{238}U)靶上。加速器工作在脉冲模式，以产生宽度<1μs 的质子脉冲，其频率为 20～50Hz。在打破金属原子核的同时，质子和重原子核的交互作用造成中子的"汽化"。这些中子一般具有很高的能量，其中多数大于 20MeV。额外的中子由这些高能中子和其它原子核的"蒸发"反应产生。当质子与金属靶作用时，蜕变过程产生 20—30 中子/每个质子。窄的质子脉冲产生来至靶上的同样窄的中子脉冲，因而使飞行时间(TOF)能量分析可以用于中子散射实验。为了产生更有用的中子谱的热分量，靶附近放置些小的减速器，并呈侧翼状或板状几何结构。在侧翼状几何结构中，从靶观察减速器的视线与中子束线不共线，而在板状几何结构中，从减速器可以直接观察到靶。板状几何结构通常会产生较强的中子流，但使中子谱变坏，因为其中含有增加的高能中子分量和较高的瞬时 γ 射线强脉冲。减速器呈小型，以防止加宽中子脉冲并保持中子谱仪最高的时间分辨率。整个靶-减速

器系统由对中子散射能力强(Ni 或 Be)的材料所环绕,其作用为反射器。在 Los Alamos 国家实验室的 Manuel Lujan,Jr 中子散射中心(LANSCE)安装的蜕变源的概图如图 19-4 所示,在 LANSCE 的靶/减速器系统如图 19-5 所示。在这个系统中,围绕中子流捕获器,减速器被排成板状几何结构,在捕获器位置,靶被分成两部分,一部分在减速器平面之上,另一部分在其之下。这种结构产生板状几何结构所期待的强的中子流,然而却没有高能中子或 γ 射线的增加。用于衍射的典型减速器大小和书本差不多(10cm×10cm×6cm),用水或液态甲烷充填,通常前表面上有一层 1～3cm 的 Gd 和 Cd 作为抑制剂。这个最后的部件用于减少减速器对长波中子的有效厚度,从而改善时间分辨率。对于需要许多低能中子的散射装置,构造低温减速器也是可能的。"热源"减速器是不必要的,其原因是就源的特性来讲,它的中子谱中包含了相当多的快中子。

• p. 570 •

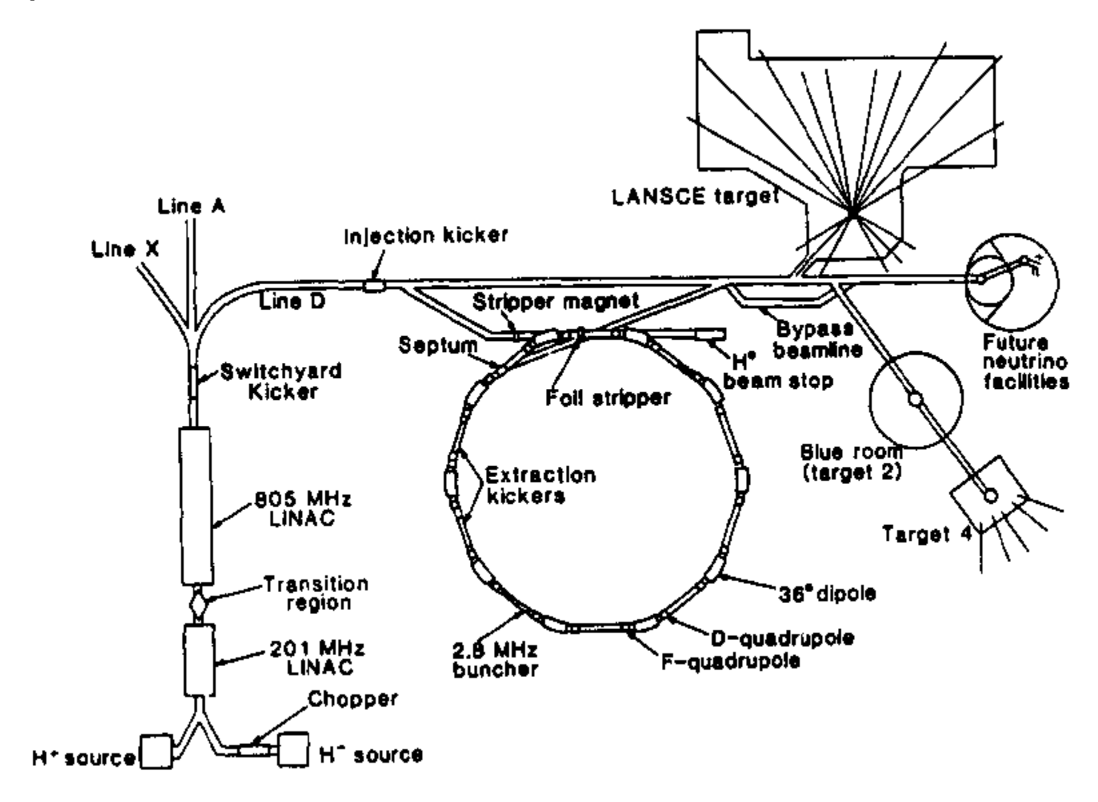


图 19-4　在 LANSCE 的蜕变中子源[Los Alamus 国家实验室(与实物不成比例)]

如上所述,从这些减速器发生的中子具有脉冲时间结构,在极短时间内,在减速器中产生所有波长的混频。接着,中子按照它们的速度,因而它们的波长各自归类,因此从减速器到装置探测器的飞行时间正比于波长,即

$$\tau = \frac{\lambda L m_n}{h} \tag{19-5}$$

L 是全部飞行路径。对于给定波长中子的时间漫散,由离开减速器的泄漏率所决定,它大致正比于减速器的厚度和波长。因此,对于给定的减速器:

$$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_\lambda \approx 常数 \tag{19-6}$$

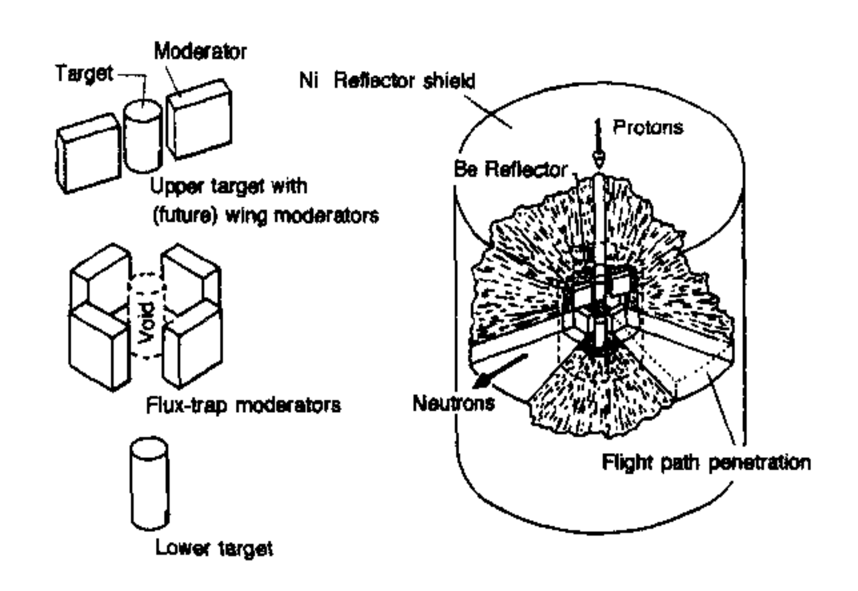


图 19-5 LANSCE 的靶-减速器系统

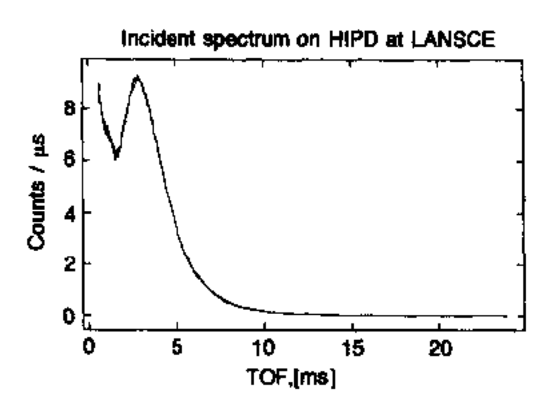


图 19-6 从高强度粉末衍射仪(HIPD)所观察到的，在 283K 从 LANSCE 水减速器上所产生的中子谱

它对于某个距离 L 处所观察到所有波长都成立。然而，给定波长中子的时间谱相当复杂，不过它显然和波长有关。由于来至蜕变源的中子谱含有大量的超热分量(图 19-6)和通常的玻尔兹曼热分布，因而情况要比反应堆复杂。这两种分量的泄漏谱很不一样，它们对作为波长函数的衍射花样的最终线形有相当大的影响。在 19.6.4 节中，这个效应会被仔细地讨论。

19.2 中子的探测

• p.571 •

通过引入中子和高吸收同位素的核反应及发现反应后生成的 γ 射线和重粒子发射物的方法，可以测探到中子。例如，通常的中子探测器由充填着^{3}He 和$^{10}BF_3$ 气体(图 19-7)的正比记数器作成，其工作电压为 1—3kV。其反应为

$$^1n + {}^3He \rightarrow {}^1H + {}^3H + 0.77MeV \tag{19-7}$$

$$^1n + {}^{10}B \rightarrow {}^7Li + {}^4He + 2.3MeV \tag{19-8}$$

探测是靠发现附着在细阳极丝上的电荷而实现的，这些电荷是由在反应中被重粒子(^{1}H，^{3}H 或^{4}He)电离的气体所产生的；最终的脉冲高度近似 5V。这样的记数器也能够探测出 γ 射线，但电荷相当小，它所以能被辨别出来是由于脉冲高度较低。由于中子是靠吸收过程探测出来的，所以，长中子波长时，这样的探测器效率很高(>90%)，但在短波长时却相当低(<30%)。一般说来，当中子束垂直于探测管轴线时，探测器所覆盖的立体角最大。

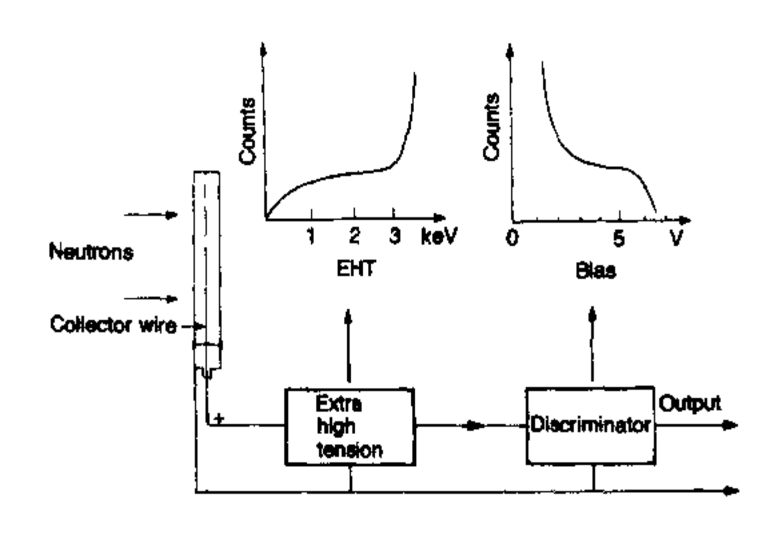


图 19-7　气体记数器的记数系统。高压用于使二次电子漂流到集电极丝。脉冲电压与偏压相当是为了去掉小的噪音脉冲

• p. 572 •

一种替代的探测中子的方法是利用富^{6}Li 的闪烁器，它会发出闪光，而这闪光是由反应产物和荧光物质(如搀入 Ag 的 ZuS，搀入稀土的玻璃)交互作用所引起的。其反应为

$$^{1}n + {}^{6}Li \rightarrow {}^{3}He + {}^{4}He + 4.79MeV \tag{19-9}$$

闪烁器由光导耦合到光电倍增管上，在那里闪光可以被检测出来。这样的探测器比充气管更有效，其原因是在固态闪烁器中可以获得较高原子密度的^{6}Li，不过它们更敏感于 γ 射

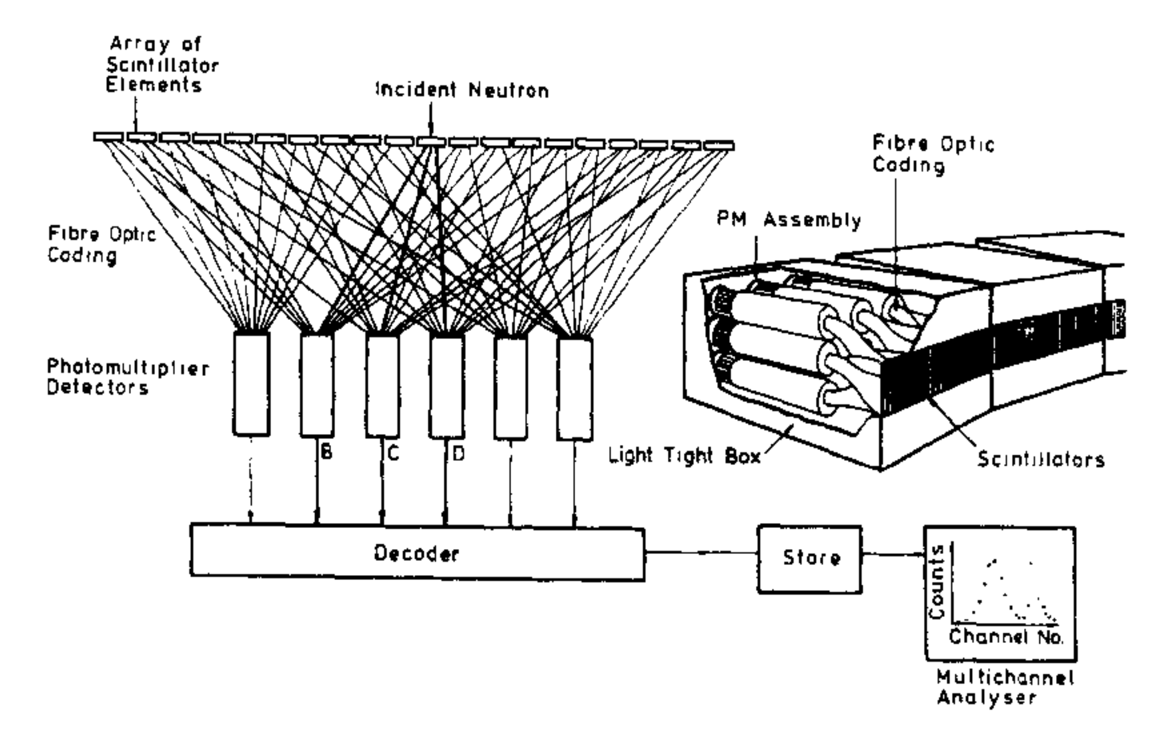


图 19-8　在 ISIS 的 HRPD 上使用的编码闪烁器阵列原理图，它使用三重相符的方法唯一地确定出被探测到中子的事件发生的具体位置

线，而荧光体和光导中会有严重光损。通过脉冲形状分析或成对探测器探测相符的方法能够将γ射线辨别出来。这样探测器的另一种优点是它们能够作为一种位置敏感探测器进行大面积覆盖。在英国 Rutherford-Appleton 实验室(ISIS)的高分辨粉末衍射仪的探测器由呈环状的成对的玻璃闪烁器片组成，其中每一个用光导纤维连接到三支光电倍增管上，全套共64支。所有三支光电倍增管上都测到光就可以唯一地确认它们所对应的特殊的闪烁器片上有事件发生。成对的闪烁器可以将γ射线辨别出来，因为γ射线可以被两个闪烁器测出来，而中子仅能被一个探测到。

19.3 中子吸收

和相近波长的X射线吸收相比，绝大多数材料几乎对中子不吸收。从图19-9可见，对绝大多数元素来说，中子的质量吸收系数比 CuK_αX 射线的小3—4个数量级。例外的情况是 Li,B,Cd 和某些稀土元素，因为所有这些元素在热中子能量附近对中子有吸收共振现象存在。这些材料可以用作中子防护层，除它们外的其它任何元素能用来制造专用的环境器件(燃烧室致冷器等)，因为它们具有好的中子传透性。不过，除了强的吸收材料之外，所有的吸收材料都呈现对中子吸收的简单波长依赖关系，因此对多种波长衍射实验的吸收修正就相对简单了。对于X射线而言，几乎所有元素都有较复杂的吸收结构，特别是在K,L,M吸收边附近，它对涉及到较重元素的能量色散X射线衍射实验造成相当多的麻烦。

· p. 573 ·

中子衍射的这种低吸收的性质使适合于中子散射的样品要比适合X射线衍射的样品多得多。典型中子粉末衍射样品呈圆柱状，直径为5—10mm，长度为20—50mm，相当于有效长度为20—100μmX射线粉末样品。因此，尽管中子源比常规的X光管强度低的多，然而这两种辐射线的记数时间仍然是可比的。大的样品尺寸也使中子衍射实验中择优取向问题不很突出，而这个问题X射线样品却常会遇到。中子粉末衍射实验的缺点是通常需要大量的材料来作样品(1—10g)，对于单晶衍射，这个问题更明显，这时典型的单晶样品边长要>1mm，而对X射线实验，通常0.1—0.3mm就够了。其次，由于大多数材料放在入射和散射中子束中都几乎不降低其强度，因此不论高温或低温中子衍射研究中，专门器件的制造都是容易的。这样一来，制造中子散射液He致冷器和2500K时的燃烧室就是比较简单的事情了。甚至TOF衍射仪的制造也简化了，其原因是在装置中固定探测器要求的视场并不大。制造中子衍射减速高压室也成为可能，达30.0GPa的高压室已经制造出来了。目前，中子散射对样品尺寸的限制

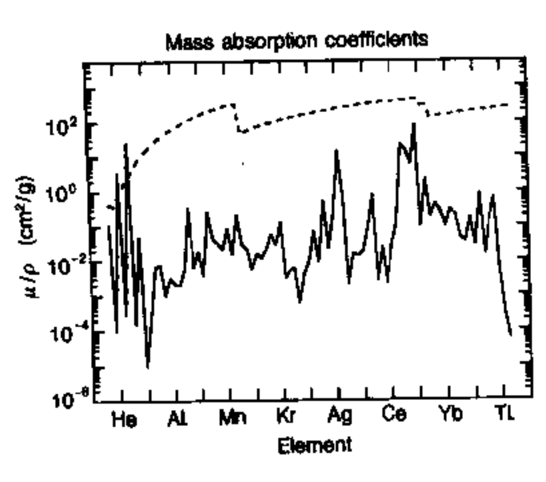


图19-9 对于元素 H-Bi 1.08Å 中子(实线)和 CuK_αX 射线(点线)的质量吸收系数。在X射线吸收曲线上容易发现对元素 Ni 和 Tb-Dy 的相应于 CuK_α 能量的K和L吸收边

使很高压力下(>30.0GPa)的实验难以完成,因此系统化的研究还靠X射线衍射。Garlile和Salter(1978)已经对特殊环境器件,特别是在高压情况下的设计细节进行了综述。在无保护条件下几项工作的例子中包含了Lager等(1982)关于α石英热膨胀的工作和Jorgensen(1978)关于在SiO_2和GeO_2中对α石英压缩的研究。最近,有人(Jorgensen等,1988)用一系列不同温度和压力下的TOF中子粉末衍射实验研究了高T_c超导体($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)的正方—四方相变,这些实验详细地说明了在转变温度700℃时结构变化的细节(图19-10)。

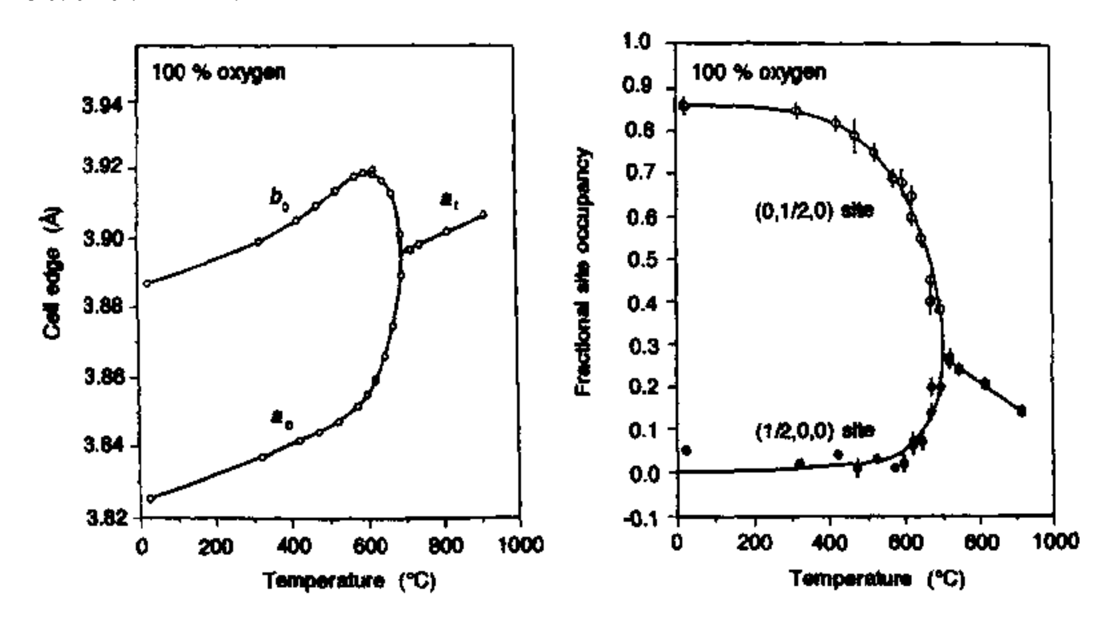


图19-10 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$正方—立方相转变中点阵参数和氧占位比随温度的变化(Jorgensen等,1988)

19.4 中子散射

19.4.1 原子核散射

• p. 574 •

中子主要被原子核散射,在系数2或3内,绝大多数原子都能一样好地散射中子。因为原子核的尺度比通常中子的波长大约小一万倍,因此,中子散射可以认为是点散射,其散射因子基本上和角度无关。这正好和X射线的情形相反,X射线被围绕原子核的电子之所衍射,随着散射角的增加,它会明显地下降。如果入射到原子核上的中子平面波用波函数:

$$\Psi_z = e^{i\kappa z} \tag{19-10}$$

表示,$\kappa=2\pi/\lambda$,那么,离原子核某个距离r的散射波将是球对称的,并具有波函数:

$$\Psi_r = -(b/r)e^{i\kappa r} \tag{19-11}$$

在这个表达式中的负号暗示对于$b>0$的通常情况,入射波和散射波之间有180°的位相差。一般说来,中子散射长度b常用的单位是10^{-12}cm,它是个复数:

$$b = \alpha + i\beta \tag{19-12}$$

不过，只有相当少的高吸收原子核如镉和硼，复数分量才是重要的。和所有的散射实验一样，中子的强度由波函数的平方求出，因此，入射束流与散射束流强度之比给出了中子对原子核的散射截面

$$\sigma = -4\pi|b|^2 \tag{19-13}$$

实际的中子散射截面的值和中子与原子核交互作用的细节和结果生成的不稳定的复合核的结构有关，就我们对这个过程了解的深度而言，这些现在还不能计算出来。不过，Breit 和 Wigner(1936)给出了一个散射截面公式，这个公式中包括了对于一个零自旋原子核的势散射和共振散射项

$$\sigma = 4\pi\left|A + \frac{B}{(E - E_r) + \frac{1}{2}i(\Gamma_n + \Gamma_a)}\right|^2 \tag{19-14}$$

• p. 575 •

势散射项 A 是核半径，故为正值，它和核粒子数有关。共振项和中子能量 E 和共振能量 E_r 之差以及重发射共振 Γ_n 和吸收共振 Γ_a 各自宽度有关，所以它可能是复数，也可能是正数或负数。对于绝大多数原子核，共振出现在高于热状态的中子能量。因此散射截面接近于势散射值，和波长无关。对于非零自旋的原子核，Breif-Wigner 公式不再适用，不过观察到的散射长度仍然具有典型的与波长无关的性质，并且是实正数或负数。散射截面的常用单位叫"靶"，它为 $10^{-24}\mathrm{cm}^2$。

在许多情况下，散射核具有自旋 I，它产生了两个不同的复合核，各自具有自旋 $I+½$ 和 $I-½$。Halpern 和 Johnson(1939)指出，对于两个自旋态 b_+和 b_-的不同散射长度对总的散射截面作出两种贡献

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_i \tag{19-15}$$

由相干散射截面 σ_c 和不相干散射截面 σ_i 组成。然而，许多原子核具有多于一个的自旋态，每个给出两种不同的复合核。另外，许多元素具有多种同位素，每个具有多种自旋态。因此，对典型样品的所有原子进行平均时，净散射截面为

$$\sigma = 4\pi\,\overline{|b|^2} \tag{19-16}$$

$$\sigma_c = 4\pi|\bar{b}|^2 \tag{19-17a}$$

$$\sigma_i = 4\pi(\overline{|b|^2} - |\bar{b}|^2) \tag{19-17b}$$

按照元素的同位素类别和各种各样可能的复合核自旋几率，上面各式中的平均值已被加权。这些方程也可以用到如下情况，即晶体中的一个格点被多于一个元素占位的情况，比如合金。由于情况如此复杂，所以中子散射截面和散射长度的值都由实验来确定，它们沿周期表(图 19-11)呈不太规律的变化，即使相邻元素，散射长度也可能明显不同。在文献(Bacon，1975；Kosfer 和 Yelon，1982；Lovesey，1984；Sears，1986，1992)中给出了列表值，随着精确测量的完成，这些表被不断地改进。

采用和 X 射线衍射相同的处理方法，从晶格中中子散射密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$，通过傅里叶变换，可以给出中子结构因子 $F(\boldsymbol{h})_{\mathrm{nuc}}$：

$$F(\boldsymbol{h})_{\mathrm{nuc}} = \int_{V_c}\rho(\boldsymbol{r})e^{2\pi i(\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r})}d\boldsymbol{r} \tag{19-18}$$

或者通过假定一套原子位置同时赋给每个原子散射长度从而得到

$$F(\boldsymbol{h})_{\text{nuc}} = \sum_{i=1}^{N_0} b_i e^{2\pi i(\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{x}_i)} e^{-W_i} \tag{19-19}$$

求和遍及单胞中的所有原子，b_i 是处在 $\boldsymbol{x}_i$ 处，第 i 个原子的平均中子散射长度。最后的指数项是对原子散射长度的热运动修正，德拜因子 W_i 和 $\boldsymbol{h}$ 的值和对偏离平均位置的原子位移的长时间平均值有关。

• p. 576 •

与入射束夹角为 2Θ 时测得的散射强度和晶体取向，进而和倒易点阵有关

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{coh}} = \frac{N_0}{V_c}\sum_h \delta(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{h})F(\boldsymbol{h})^2_{\text{unc}} = I(\boldsymbol{h}) \tag{19-20}$$

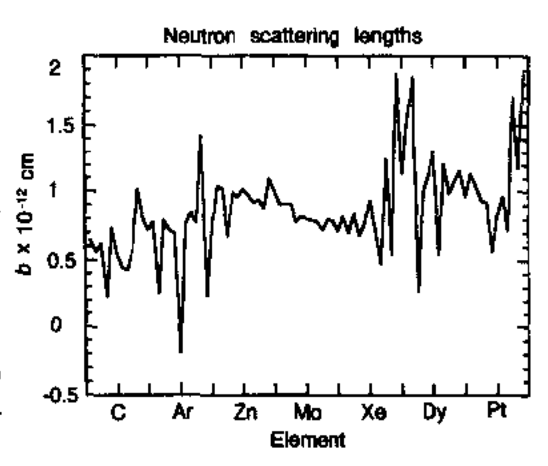


图 19-11　对于自然界丰富的元素 H-Bi 的中子散射截面

δ 函数（$\delta(x)=0$，除非 $x=0$）意味着只有散射矢量 $\boldsymbol{S}$ 和易点阵点 $\boldsymbol{h}$ 相重合时，散射才会出现。散射矢量是入射束矢量 $\boldsymbol{s}_0$ 和散射束矢量 $\boldsymbol{s}$ 之差（图 19-12）。这个矢量在倒易空间定义，其量值正比于波长的倒数，因此，仅倒易空间的一小部分受到特定波长的影响。此外，散射强度和样品的尺寸和结构因子的量值有关。我们也注意到结构因子的复数性质失掉了，这是因为在方程中它是以平方形式出现的。

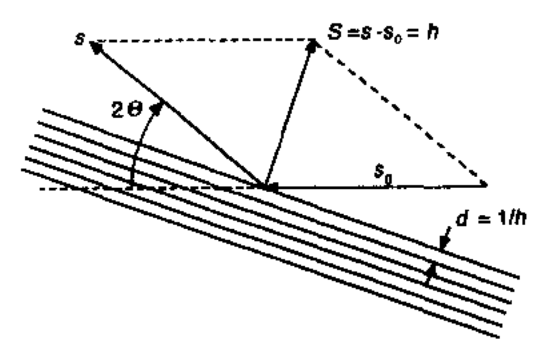


图 19-12　满足衍射矢量 $\boldsymbol{s}$ 与倒易格点矢量 $\boldsymbol{h}$ 相重合衍射条件的一套晶面

19.4.2　磁散射

除了上节所讨论的原子核散射外，中子的磁矩和不成对的电子自旋的交互作用也造成散射，它和自旋在样品中如何排列有关。电子的自旋可能是完全无序或不相关的，如同在顺磁性材料中那样，它们也可能是在晶格内平行有序的（铁磁性）或反平行有序的（反铁磁性），其它更复杂的有序系统也是可能的。因为这种散射来自围绕原子核的、和中子波长可以相比空间内的电子分布，因此，磁散射强度和角度密切相关。除了衰减更快外，磁形状因子特征（图 19-13）和 X 光散射的极为相似，这是由于不成对的电子通常仅在最外壳层中才能发现的原因。这里我们仅给出磁散射理论的简化解释，更完全的说明可以参考 Marshall 和 Lovesey（1971），Lovesey（1984），Squires（1978），Izyumov 和 Ozerov（1970）的工作。

• p. 577 •

在顺磁材料中，自旋是不相关的，因此散射仅和磁矩 S 的量值和不成对电子中一个的形状因子 f 有关

$$\sigma_{\text{pm}} = \frac{8\pi}{3}S(S+1)\left(\frac{e^2\gamma_n}{m_e c^2}\right)^2 \bar{f}^2 \tag{19-21}$$

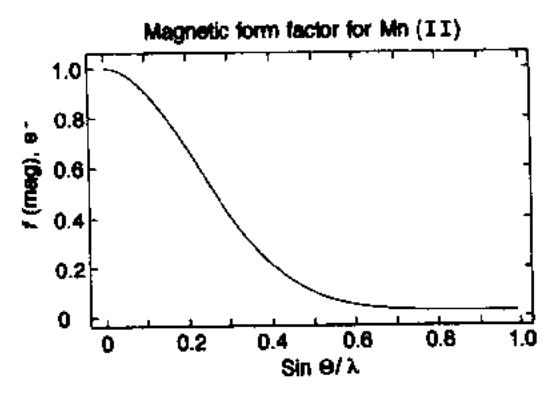


图 19-13　关于 Mn^{2+} 离子的一种电子磁形状因子(国际晶体学表,Vol. C,1992)

公式中,基本常数是电子电荷 e,电子质量 m_e 和光速 c。在这种形式的表达式中,中子磁矩的值 γ_n 以表 19-1 所给出的核磁子为单位。显然,这样的表达式没有和方向有关的成分,因此,顺磁散射是不相干的,各向同性的,仅对衍射实验的背景有影响。

当顺磁材料被致冷时,经常发现晶格内的自旋会逐渐相关起来,形成原子磁矩的有序排列,这种磁矩有序的晶格会造成相干磁散射,它具有晶体原子散射的许多相同的特征。不过,对这种附加散射的解释可以给出晶体内磁矩排列和量值的细节。有序磁矩的微分磁散射截面为

$$d\sigma_m = q^2S^2\left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)f^2 \tag{19-22}$$

在这个表达式中,磁交互作用矢量 $\boldsymbol{q}$ 定义为

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{\epsilon}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{K}) - \boldsymbol{K} \tag{19-23}$$

$\boldsymbol{K}$ 是原子磁矩方向的单位矢量,$\boldsymbol{\epsilon}$ 是沿着散射矢量 $\boldsymbol{h}$ 方向的单位矢量,它表征了磁有序晶格中的一套衍射面。因此,磁散射截面具有量值:

$$p = (e^2\gamma/mc^2)Sf = 0.54Sf \times 10^{-12}\text{cm} \tag{19-24}$$

和方向分量

$$|q| = \sin\alpha \tag{19-25}$$

α 是原子磁矩 $S\boldsymbol{K}$ 和散射矢量 $\boldsymbol{h}$ 之间的夹角。如果中子束不显示中子自旋的择优取向,即呈非极化,那么总的微分截面为

$$d\sigma = b^2 + p^2q^2 \tag{19-26}$$

因此,核分量 b^2 和磁分量 p^2q^2 可以区分开。对于被极化的中子,表达式比较复杂,这里将不予涉及。我们鼓励读者去深究一下 Bacon(1975)或 Lovesey(1984)的文献,在这些文献中较全面地描述了极化中子散射问题。

由于核分量和磁分量在总的相干散射截面中是分开的,所以,在结构因子表达式中,它们也是分离量:

$$F^2(\boldsymbol{h})_{tot} = F^2(\boldsymbol{h})_{nuc} + F^2(\boldsymbol{h})_{mag} \tag{19-27}$$

核分量 $F(\boldsymbol{h})_{nuc}$ 可由上面的方程(19-19)获得,磁分量可以类似地表示为

$$F(\boldsymbol{h})_{mag} = \sum_{i=1}^{N_0} \boldsymbol{q}_i p_i e^{2\pi i(\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{x}_i)} e^{-W_i} \tag{19-28}$$

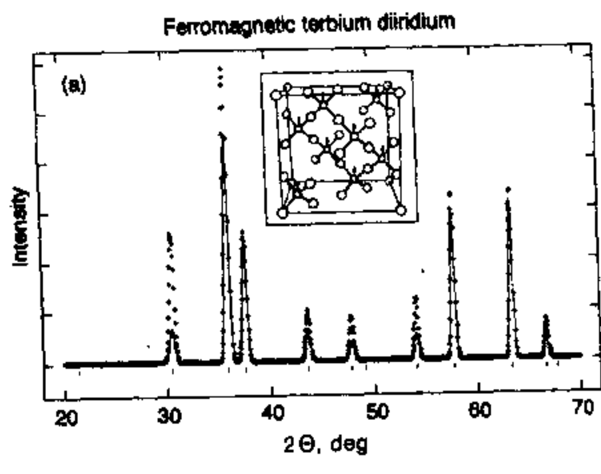
很显然,只有具有磁矩的那些原子(即 $p_i>0$)才会对磁散射有贡献。不过,注意到 $\boldsymbol{q}_i$ 是一个矢量,求和就成为遍及所有磁原子的矢量和,因此,磁矩排列的细节会对特定反射 $\boldsymbol{h}$ 上所测得磁散射有微妙的影响。

• p. 578 •

图 19-14 给出了两种简单排列磁矩的粉末衍射花样。对于铁磁性的 $TbIr_2$[图 19-14

(a)]，由于磁矩是平行的，所以点阵原有的平移性质仍被保持着。磁散射的结果表现为在已经存在的核散射的极大值上增加了一个附加的强度分量。然而磁单胞和原子核单胞对称性不同，其原因是磁矩是指向特殊轴方向的。在单晶中，磁矩的这种排列可以在一定区域或畴内延伸，在同一单晶其它区域的磁矩可能会指向另外的轴方向，除非用外加磁场强制它们处于某个特殊方向。因此，特定反射的测量强度可能是来自各种畴而不是单个畴的平均，即使样品是单晶也是如此。对于多晶粉末样品，测量强度是所有晶粒取向和畴取向的平均。对于反铁磁性材料，情况就更复杂了。如图 19-14(b)中的 MuF_2 衍射花样所示，沿原子列方向磁矩改变符号，这是另一种结晶学上的等价体。对于 MnF_2，在体心上的 Mn^{2+} 离子与单胞格点上的离子自旋相反。由于核对称性被磁有序化破坏，所以磁强度会出现在对称禁止反射位置上。例如，图 19-14(b)中的 42°2Θ 磁峰和 MuF_2 空间群 $P4_2/mnm$ 的 n 滑移消光规律不符。此外，允许的核峰中也带有磁散射的贡献。我们再次强调应该考虑到单晶中的畴的取向，因此，测量强度是平均强度。在下面的 19.8.3 节中，将讨论这些例子。

• p. 579 •



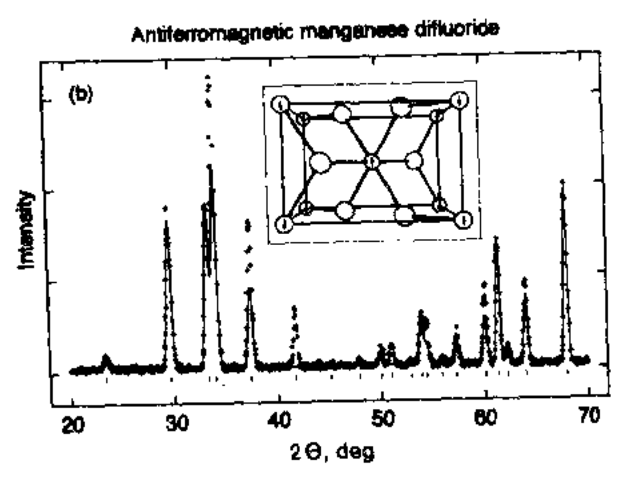


图 19-14 磁矩的相对取向图和中子粉末衍射花样的相应变化(a)铁磁性的 $TbIr_2$(b)反铁磁性的 MnF_2。在每一个粉末花样中，+表示磁有序结构的模拟花样，曲线是按单纯的核结构计算得来的。每个图中也标出了对磁结构允许的所有反射的位置。在插图中画出了每个结构中原子的排列情况，在磁原子上还表明了指定的磁自旋方向(分别为 Tb 和 Mn^{2+})

19.5 中子衍射设备

19.5.1 单晶衍射仪

对于恒定波长(CW)的中子源，单晶衍射仪遵循常规的 X 射线单晶衍射仪相同的总体设计思想(Arndt 和 Willis，1966)。边长 1—3mm 的典型单晶样品，借助于四圆测角台被逐次沿特定取向放置，以使选定中子波长(0.4—8Å)的衍射束进入一个侧探测器。虽然有时也使用固定晶体、固定记数器的 Θ 扫描技术，但经常使用 Θ—2Θ 扫描来测量强度。有些

仪器配有面积探测器，因此可以对大范围的倒易空间采样，以研究卫星反射，漫散射特征和高速收集蛋白质晶体的数据。许多中子单晶衍射仪还配有致冷器或冷藏室，以便于低温测量。有些仪器还配有加热炉附件。

为了利用 TOF 源可提供的各种波长，单晶衍射仪上有面积探测器并在改良的劳厄(Laue)模式下工作(Windsor，1981)。尽管衍射仪为样品定位提供了四圆，但仅有两圆就够了，其原因是面积探测器可以为倒空间采样提供多于两个的空间自由度。在 LANSCE 蜕变中子源(图 19-15)上运行的仪器就具有后者形式；在 IPNS 和 ISIS 的那些仪器有标准四圆测角台。每装一次晶体，根据来自探测器的信号，通过 TOF 分析就产生一套劳厄(Laue)花样，然后按照波长和探测器位置 x,y 对它进行分析。因此，装一次单晶样品就可以对一个大的 V 形倒易空间范围进行研究，装几次样品就足够研究倒易空间了(图 19-16)。

19.5.2 粉末衍射仪

CW 中子粉末衍射仪的设计是最高分辨率和最大辐射通量之间的折衷结果，一般说来它和 Debye-Scherrer 相机的设计差不多。不过在设计中，要对角依赖关系作细致的考虑，以使其尽可能地满足分辨率的要求，以获得高质量的结构分析。因此，设计规范包括单色器部件和衍射仪。关于衍射仪设计的理论在 Hewat(1975)的论著中有详细的描述，它以 Cagliotti 等(1958)提出的分辨率理论为基础。中子衍射仪的方差或高斯(Gauss)线形半高宽 Γ_g 为

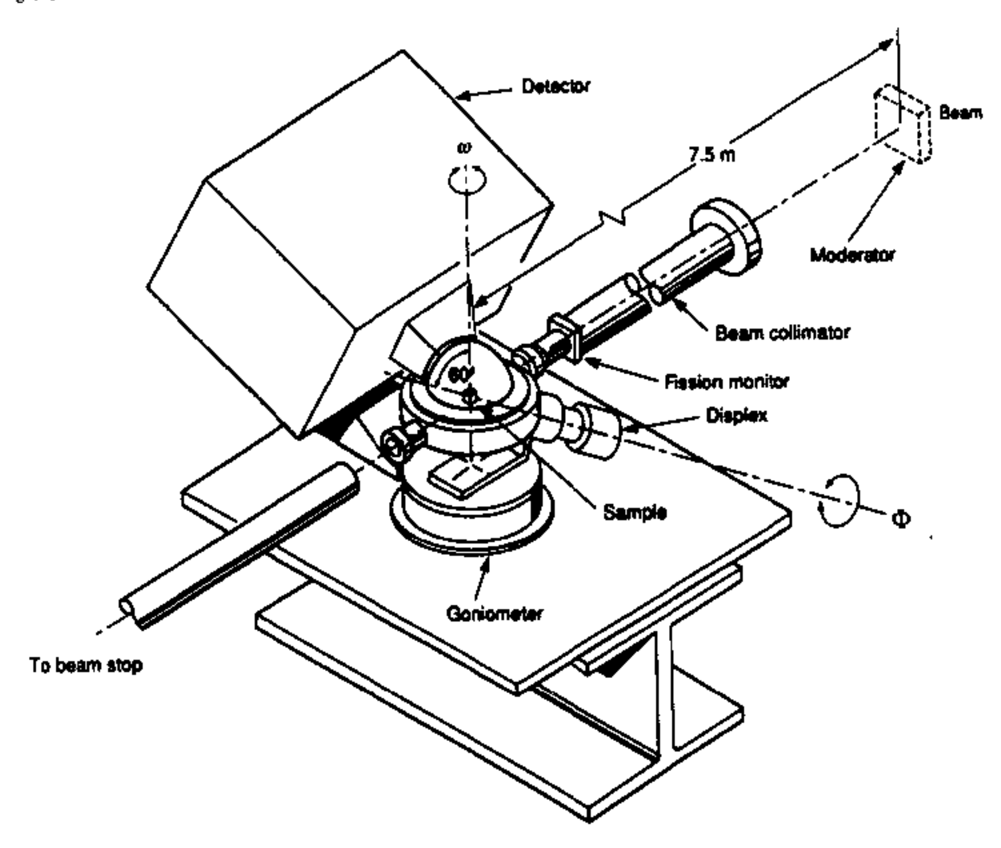


图 19-15 在 LANSCE 的单晶衍射仪(SCD)略图

$$\Gamma_g^2 = U\tan^2\Theta + V\tan\Theta + W \quad (19\text{-}29)$$

系数U,V和W是准直角(α_1和α_3),单色器的镶嵌漫散角(β)和单色器散射角(Θ_m)的函数。图19-17是高分辨中子粉末衍射仪的略图,图中注了各组件的位置。"Cagliotti"系数的表达式为

· p. 580 ·

$$U = (2.5\alpha_1^2 + 2\beta^2)\cot^2\Theta_m \quad (19\text{-}30)$$

$$V = -(2\alpha_1^2 + 4\beta^2)\cot\Theta_m \quad (19\text{-}31)$$

$$W = 0.5\alpha_1^2 + 2\beta^2 + \alpha_3^2 \quad (19\text{-}32)$$

这些系数用于单色器和样品间无准直的情况。对这些表达式微分时,可以得到最小峰宽出现在$\Theta\sim\Theta_m$,这点峰的方差为$\sigma^2\sim\alpha_1^2+\alpha_3^2$。

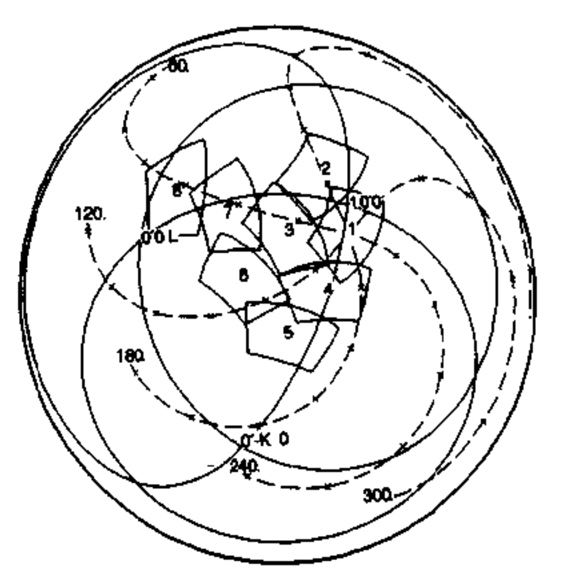


图19-16 在各种晶体安装角时,SCD探测器孔径在$10nm^{-1}$球上的极射赤平投影图,图中指出了它们对倒易空间的覆盖范围

· p. 581 ·

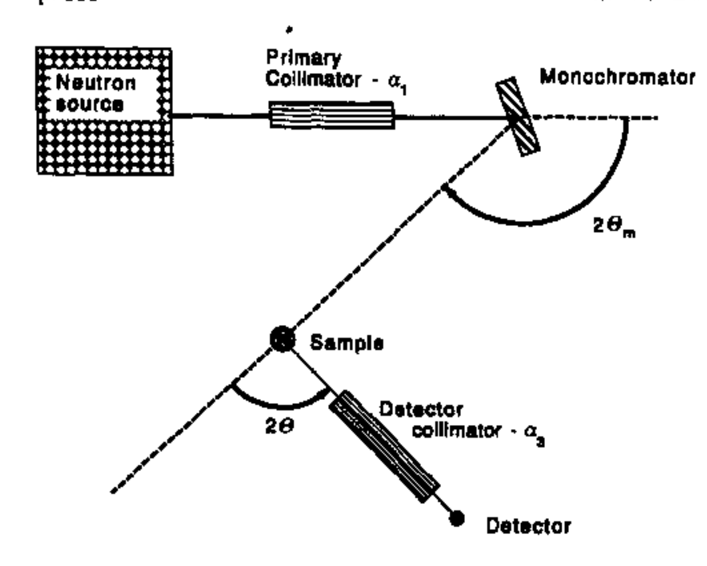


图19-17 高分辨恒定波长中子粉末衍射仪略图

很明显,最好的选择是采用相对大的单色器散射角(120—150°$2\Theta_m$)和细心准直单色器前以及样品和探测器间的中子束($\alpha_1=\alpha_3=5'-10'$)。这样一种仪器的强度主要由单色器对Maxwell中子分布(图19-2)的截断宽度$\Delta\lambda$决定。根据微分布拉格定律,这和单色器的散射角Θ_m有关:

$$1 \sim \Delta\lambda/\lambda \sim \Delta\Theta_m\cot\Theta_m \quad (19\text{-}33)$$

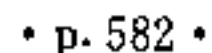
那么,强度显然主要和单色器镶嵌漫散角$\beta=\Delta\Theta_m$有关。虽然,在聚焦角时,镶嵌漫射并不影响峰的宽度,但对稍低或稍高角度确实有贡献。因此,有效的选择是使$\beta=2\alpha$,以使分辨率曲线大致上和将峰很好分开所要求的曲线相符合。根据微分布拉格定律,对于反射级数

$$\lambda\sqrt{p} = 2d\sin\Theta \quad (19\text{-}34)$$

对于立方晶格$p=h^2+k^2+l^2$给出

$$\Delta(2\Theta) = 2\Delta\Theta = \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2\frac{2}{\sin2\Theta} \quad (19\text{-}35)$$

图19-18显示当$d=24$Å的这条曲线和$\alpha_1=\alpha_2=10'$,$\beta=20'$,$2\Theta_m=120°$的衍射仪分辨率曲线符合很好,因此,对那种尺寸的单胞,具有这种特征的仪器应该给出最好的数据。



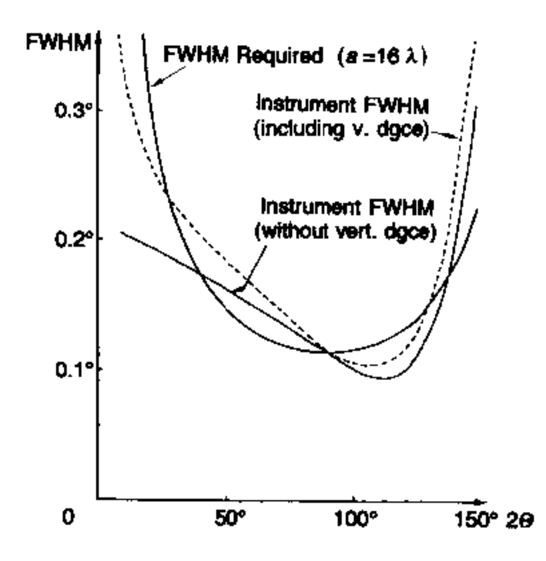


图 19-18 立方晶格(a=16λ)对 CW 衍射仪的分辨要求和由 D1a 衍射仪所获得的分辨率(dgce:偏差)(Hewat,1975)

· p. 582 ·

在法国 Grenoble 的 Laue Langevin 研究所(ILL),Hewat 和 Bailey(1976)按照这种设计建造了 D1a 粉末衍射仪。由于单色器装有经特殊切割的嵌入型 Ge(110)单晶,因此,小范围的旋转就可以得到(551),(331)和(771)晶面,从而在单色器角度 $122°2\Theta_m$ 时获得一系列波长(分别为 1.384Å,2.268Å 和 0.994Å)。单色器晶面和散射角的其它选择也是可能的。这种仪器上所用的典型样品是长 25 50mm,直径为 5－10mm 的圆柱体。图 19-19 给出了中子波长为 1.909Å 时,用这种仪器所测得的钇铁石榴石的衍射花样。低和高散射角上的衍射峰形状的微小不对称是由于准直束的垂直发散所致,它使这些角度的实际分辨率要比这种仪器 U,V,W 系数所暗示的分辨率差一些(图 19-18)。依据几乎相同的原理,在许多反应堆装置上,建造了其它仪器,它们的聚焦分辨率从 0.5 到 $0.1°2\Theta$。为了在扫描过程中保持比较好的记数率,每种仪器都配有不同的探测器,每次扫描只移动其中一个探测器,其移动范围仅是整个扫描范围相当小的一部分。例如 D1a 衍射仪就有 10 个探测器,其间隔为 6°。

TOF 粉末衍射仪的设计遵循 CW 衍射仪相似的思路,但它们之间也有一些重要的差别。对分辨率起主要作用的是给定波长中子的时间漫散和与角度有关的几何加宽范围。如节 19.1 所述,减速器的设计对前者有影响。不过减速器不能被设计的太薄,否则就不会得到任何中子,因为每个减速器被几个仪器所分享,所以必须对它们作些调整。另外,方程(19-5)和(19-6)指出时间漫散也和飞行路径有关,长的飞行路径要求高的分辨率,而短的飞行路径只能给出低的分辨率。飞行路径不是无限可变的,其原因是按照每种仪器的准直和防护要求,它必须是固定的。况且,源的重复频率(f)会限制给定飞行路径时可使用的波长范围

· p. 583 ·

$$\lambda_{max} = \frac{h}{Lmf} \quad (19\text{-}36)$$

一旦飞行路径被选择,几何因子就可以定下来,因此,就可以粗略地调整它们当中每一个对分辨率的贡献,从而使强度最

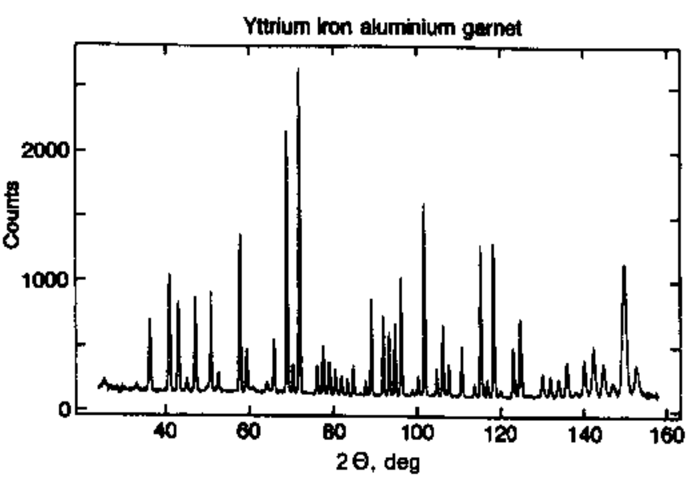


图 19-19 用 1.909Å 波长中子在 D1a 上所得到的 $Y_3(Fe_{0.40}Al_{0.60})_5O_{12}$ 石榴石粉末衍射花样

大。仅在某个散射角时，才能获得这种最优化；通常是在高角度情况下($2\Theta>90°$)。以反射线的展宽所表征的，在给定的面间距 d 上所得到总分辨率近似为

$$\frac{\Delta d}{d}=\left[\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)^{2}+(\Delta\Theta\cot\Theta)^{2}+\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^{2}\right] \tag{19-37}$$

(Buras 和 Holas，1968；Worlton 等，1976)。这个表达式仅在衍射线形是由高斯函数组成且相当不对称(图 19-23，下节)时才有意义，所以它是一个近似表达式。第一项是方程(19-6)给出的减速器引起的宽化，第三项是样品和探测器尺寸(～10mm 直径)引起的飞行路径的不确定性造成的，中间一项是角漫散项。它是由于减速器，样品和探测器的角宽度所引起的波长漫散[方程(19-33)]造成的。当 2Θ 小时，这项起决定作用，对于很大的 2Θ，它近似为零。除了上述三项外，还有一个值小的项，它是由仪器垂直发散造成的，通过 Monte Carlo 法可以将它估算出来。这种仪器的分辨率函数与 CW 粉末衍射仪的明显不同，对于给定的 2Θ 角，所有的分量都是常数，因此，对于所有的面间距 d，相对分辨率基本上也是常数。然而，衍射线形的明显不对称特征(下节，19.6.4，图 19-23)使这些仪器的分辨率比测量半高宽得到的，可以作为依据的分辨率更高、更有效。对于 CW 仪器来说，在大的 d 值(小的 2Θ)时的相对分辨率比方程(19-29)到(19-31)(图 19-20)所定义的在聚焦角时的分辨率差的多。绝大多数 TOF 粉末衍射仪具有大量的探测器管，它们分布在相当大的 2Θ 范围内。这些管被聚集在"组"内，每一组由 4－32 支管组成，位于某个固定的 2Θ 角附近。这些管彼此相关的安装方式有许多种，某几种体现了各种类型的聚焦性质。在 TOF 粉末衍射仪的最早型号之一(Jorgensen 和 Rotella，1982)上，组中每个探测器如此定位，以使其所有的管子都同样地满足 d 面间距和 TOF 成正比的条件。这种"几何时间聚焦"可通过改变次级飞行路径 L_2、补偿 2Θ 的变化而获得。在标称值 $2\Theta=160°$，15 个探测器被排列成与散射束成≈30°的直线附近，然而，在标称值 $2\Theta=90°$，一组中的 12 个探测器必须近似平行(≈8°倾角)于散射束，以获得聚焦，这大大地减少了立体角范围。在 Argonne 国家实验室

• p. 584 •

建造的两台衍射仪，探测器排列方式比较简单，但立体角的覆盖范围相当大，这两台仪器采用强脉冲中子源(IPNS)。这些探测器被排列在圆周上，并聚集在 150°，90°和 60°的 2Θ 处。通过计算每个中子记数的时间补偿，用电路方式实现聚焦，中子记数和特殊的探测器管和飞行时间有关。将每组探测器所探测的这些事件组合起来，就得到一个时间聚焦粉末花样。这两种探测器排列方式的缺点是对给定 d 面间距所测得的分辨率对组中每个探测器都是不同的。所以，将这些花样组合起来以求得该组的单个衍射花样时，最终的衍射线形是稍微不同的线形的叠加。不过，也可以这样排列一组中的探测器，以使他们都能给

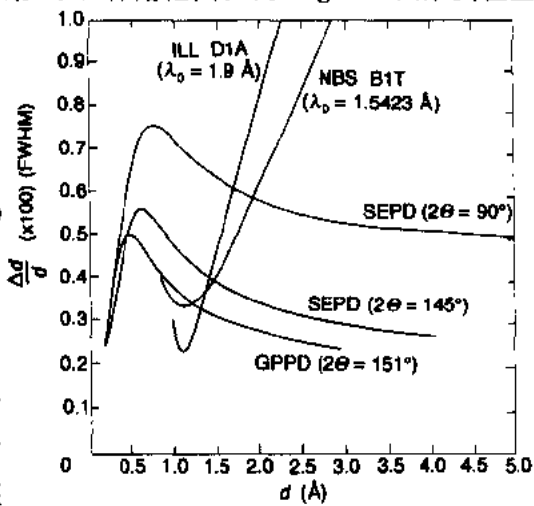


图 19-20 一般目的粉末衍射仪(GPPD)和特殊环境的粉末衍射仪的分辨率比较(在 IPNS)，以及 D1a(在 Argonne 国家实验室)和 B1T 衍射仪(在 NBS)的分辨率比较

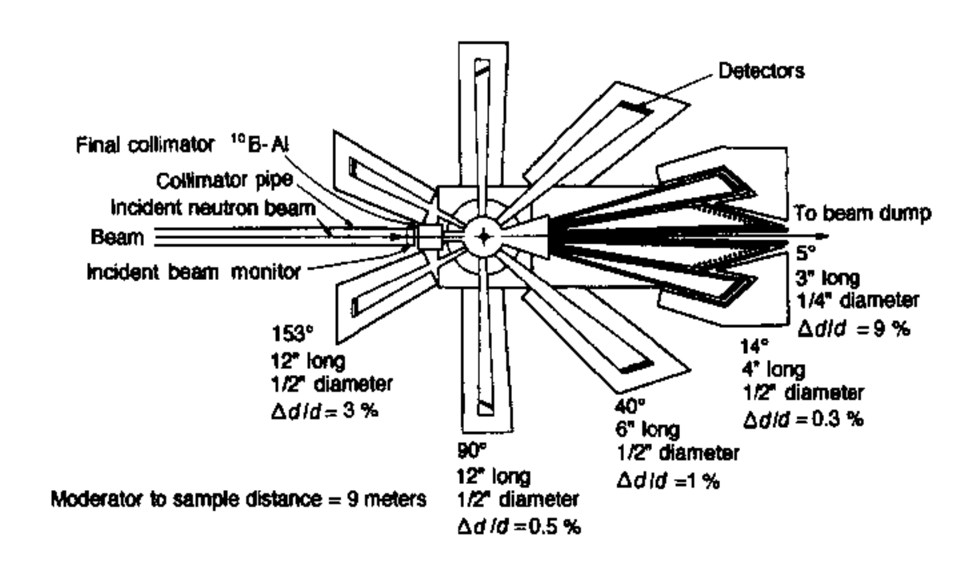


图 19-21　在 LANSCE 的聚焦粉末衍射仪的分辨率略图(HIPD)

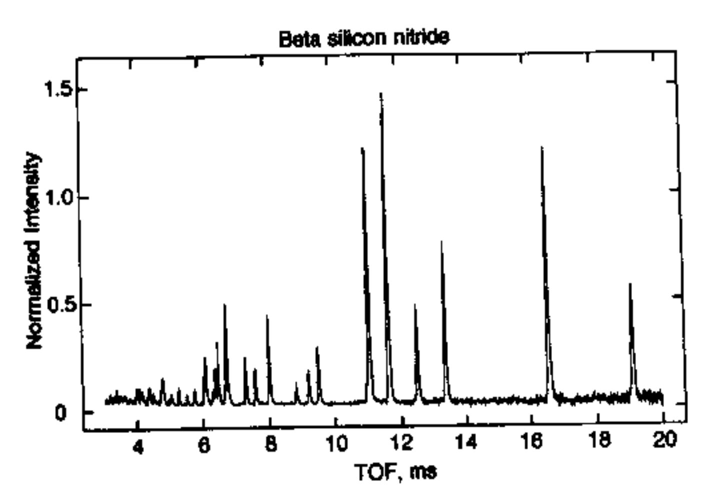


图 19-22　在 LANSCE 的 HIPD 上所得到的在 153°2Θ 时 β-Si_3N_4 的 TOF 中子粉末衍射花样

出相同的衍射线形宽度，这种“分辨率聚焦”方式对探测器排列方式的限制要比几何时间聚焦方式少。例如，在 $2\Theta=150°$ 时，直线式排列的管子与散射束的倾角≈55°，当 $2\Theta=90°$时，倾角≈30°。当 2Θ 小时，分辨率聚焦探测器组是平行于入射束的(图 19-21)。这种排列方式已经被用到了在 LANSCE 建造的几种粉末衍射仪上了，而且还用其中之一测量了，如图 19-22 所示的 β-Si_3N_4TOF 中子粉末衍射花样。

19.6　Rietveld 精化法

大约 25 年前，Rietveld(1967，1969)已经认识到可以用一个数学表达式来表示中子粉末衍射花样中每一步的测量强度 I_o。

$$I_c = I_b + \sum Y_h \tag{19-38}$$

· p. 585 ·

计算强度的这种表达式 I_c 包括两部分，一部分来自背景(I_b)，另一部分来自每一个布拉格反射，这些反射在衍射花样采样点附近(图 19-23)。这些分量中的每一个都用一个数学模型来描述，这个模型具体体现了粉末衍射实验的晶态和非晶态特征。这个模型的可调参数

可以通过测量和计算强度的加权差的最小二乘法处理来精化。分析粉末衍射花样的这种方法相当地成功，它导致了粉末衍射技术的复兴，这种方法现在称为"Rietveld 精化法"。以后，它又被推广到处理中子 TOF 数据（Von Dreele 等，1982）和 X 射线粉末衍射数据（Young 等，1977；Wiles 和 Young，1981）。下面几节较详细地描述 Rietveld 模型的各种特点，特别注意到可以从它们中获得的非晶结构信息。

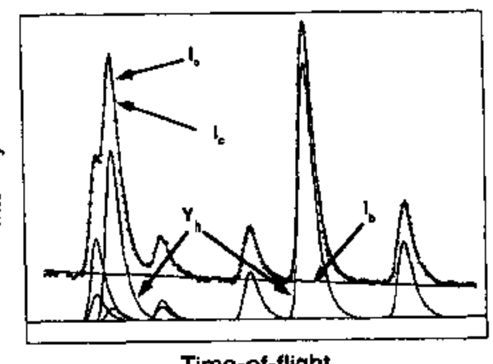


图 19-23　TOF 中子粉末衍射花样的一部分，从中可见背景和 9 个反射对计算花样的作用

19.6.1　Rietveld 最小二乘精化法

方程(19-38)的求和遍及样品中所有相的反射，这些反射足够接近衍射线形的重心，以使其贡献尽量大。然后函数：

$$M = \sum [w(I_o - I_c)^2] \tag{19-39}$$

经过最小二乘法处理，w 是根据对 I_o 方差贡献计算出来的理论权重值。最小二乘精化法的品质由若干偏差函数来表示：

$$R_p = \frac{\sum_N |I_o - I_c|}{\sum_N I_o} \tag{19-40}$$

• p. 586 •

和

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M}{\sum_N wI_o}} \tag{19-41}$$

化简的 χ^2 或"拟合优度"由极小值函数定义：

$$\chi^2 = \frac{M}{N_{obs} - N_{var}} \tag{19-42}$$

而且"R_{wp}的期望值"由下式得到：

$$\text{期望的 } R_{wp} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \tag{19-43}$$

19.6.2　背景强度的贡献

在 Rietveld 所写的原始程序中，是这样确定粉末衍射花样背景的，先从其清晰的区段直观地估计出背景强度，然后通过线性内插从观察强度中扣除。接着再通过程序，用一个被精化的结构模型去拟合这些被修改后的数据。对这种方法的最新修改中包括了对背景描述的一套可精化的系数。在方法中使用了几种不同的经验函数，包括正交(Chebyschev)多项式和傅里叶级数。

另一个函数对于含有强非晶分量的衍射花样是有用的，它采用直线和德拜散射方程

之和，这种函数体现了玻璃体实空间相关函数(RSCF)的主要特征。RSCF 的峰是和非晶相原子间距离相对应的。因此，这个背景函数可以作为来自样品中非晶相漫散背景的模型，或其它背景比如来自硅样品支架的背景模型。这函数为

$$I_b = B_0 + B_1 T + \sum_{i=1}^{n} \frac{A_i \sin(Qr_i)}{Qr_i} \tag{19-44}$$

$Q=2\pi/d$，r_i 对应非晶相原子间距离。

拟合背景的另一种方法是 Rietveld(1969)方法的改进。使用者先沿着粉末衍射花样选择一套特殊的数据点，然后，用最小二乘法拟合背景，调整这些点上背景强度，用线性内插法计算出所有其它点上的背景贡献。由于内插点的选择可以是主观的，所以这种方法对预先选取的三个点的正确性并不完全清楚。

与布拉格峰相比，背景函数通常相当平坦(见图 19-19 和 19-22)，只有一些由样品热漫散引起的微小曲率变化。如果这个函数被取到足够的项数，可以用来拟合较大的背景贡献，但是与非晶相散射无关的短周期波动则不可能被很好地拟合。与背景有关问题的例子有 TOF 花样中的画面重叠峰，由实验外的源和未被考虑的多余相造成杂散峰。

19.6.3 布拉格强度的贡献

一个布拉格峰对一个指定的峰形的强度的贡献 Y_h 和几个因素有关[方程(19-38)]。显然，结构因子的值和指定相的含量将决定这种贡献的大小。另外，与峰的位置有关的峰的形状和宽度也有影响。强度也会受到消光，吸收和几种几何因素的影响。因此

$$Y_h = SF_h^2 H(\Delta t_h) K_h \tag{19-45}$$

· p. 587 ·

式中，S 是指定相的比例因子，F_h 是指定反射的结构因子，$H(\Delta t_h)$ 是离开预定位置 t_h 在位置 t 时的反射的峰形形状函数，K_h 是那个反射的各种几何因素和其它强度修正因子的乘积。下几节将仔细地，逐步地讨论每一个贡献。

19.6.4 恒定波长和飞行时间中子数据的粉末衍射线轮廓函数

给定反射对整个强度分布轮廓的贡献和那个强度分布轮廓的形状函数，它的宽度系数和布拉格峰相对轮廓重心的位移有关。在大多数 Rietveld 精化法程序中，布拉格峰的位置常以百分之一度 2Θ 或毫秒 TOF 为单位。首先，先讨论这些值，然后再细致地讨论目前所使用的形状函数。

在恒定波长实验中，反射峰的位置由布拉格定律求出：

$$t_h = 200\sin^{-1}(\lambda/2d_h) + Z \tag{19-46}$$

式中 Z 是靠近记数器臂时的零点误差，结果以百分之一度为单位。恒定波长中子衍射仪的 λ 和 Z 由标样的衍射花样求出。对于一个中子 TOF 粉末衍射仪来说，指定粉末衍射线的面间距 d 和它位置的关系由二次方程求出：

$$t_h = Z + Cd_h + Ad_h^2 \tag{19-47}$$

三个参数 C，A 和 Z 代表了 TOF 粉末衍射仪上给定的记数器组的特征，它们可以由晶格已知的材料来标定。以 μs/Å 为单位的参数 C 近似由布拉格定律和 de Broglie 表达式的组合求出：

$$C = 505.632 L\sin\Theta \tag{19-48}$$

式中 2Θ 是探测器的散射角，L 是从中子源到样品再加上样品到探测器的总飞行路径(m)。

由 Rietveld(1967)所给出的描写 CW 中子粉末衍射峰形状的原始形状函数是高斯函数[方程(19-51)]，为了表示半高宽随散射角的变化用了 Cagliotti 等(1958)给出的函数[方程(19-29)]。已经对这个函数作了一些修正，包括非对称性修正(Rietveld，1969)，特别是对 X 射线衍射还引入了另外的宽化函数(Young 等，1977，Young 和 Wiles，1982)。

• p. 588 •

由 Howard(1982)提出的对 CW 数据(Larson 和 Von Dreele，1986)最有效的函数中使用了对伪 Voigt 函数 $F(\Delta T)$(Thompson 等，1987)的多项式 Simpson 定理的积分：

$$H(\Delta t) = \sum_{i=1}^{n} g_i F(\Delta t') \tag{19-49}$$

式中自变量为 $\Delta t'$ 的伪 Voigt 函数是高斯和洛伦兹函数的线性组合，$\Delta t'$ 是对非对称性修正的 2Θ 差。

$$F(\Delta t) = \eta L(\Delta t', \Gamma) + (1 - \eta) G(\Delta t', \Gamma) \tag{19-50}$$

高斯函数为

$$G(\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(\Delta t)^2/2\sigma^2} \tag{19-51}$$

式中 $\sigma^2 = 8\Gamma_g^2 \ln 2$，洛伦兹函数为

$$L(\Delta t) = \frac{\gamma}{2\pi}\left[\frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\Delta t)^2}\right] \tag{19-52}$$

调合因子 η 由下式给出：

$$\eta = 1.36603(\gamma/\Gamma) - 0.47719(\gamma/\Gamma)^2 + 0.11116(\gamma/\Gamma)^3 \tag{19-53}$$

半高宽参数是

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2.69269\Gamma_g^4\gamma + 2.42843\Gamma_g^3\gamma^2 + 4.47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0.07842\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5} \tag{19-54}$$

非对称修正的 2Θ 差 A_S 为

$$\Delta t' = \Delta t + \frac{f_i A_S}{\tan 2\Theta} \tag{19-55}$$[1]

式中求和的奇数项和 A_S 的大小有关。在方程(19-49)和(19-55)中的与 Simpson 定理相应的系数 g_i 和 f_i 和求和中项的数目有关。如方程(19-29)所示，峰的方差 σ^2 随 2Θ 变化，洛伦兹半高宽 γ 变化为

$$\gamma = \frac{X}{\cos\Theta} + Y\tan\Theta \tag{19-56}$$

已知最好的适用 TOF 中子数据的轮廓函数是 Jorgensen 等(1978)和 Van Dreele 等(1982)提出的经验卷积公式：

$$H(\Delta t) = N[e^u \mathrm{erfc}(y) + e^v \mathrm{erfc}(z)] \tag{19-57}$$

---

1) 正确式子应该是 $\Delta t' = \Delta t + \sum_i \frac{f_i A_S}{\tan 2\Theta}$——译者注。

式中 Δt 是反射位置 t_h 和轮廓重心 t 之间的 TOF 差,N,u,v,y 和 z 和轮廓系数有关。函数 erfc(x)是补偿误差函数。轮廓函数是两个变化相反的指数函数与高斯函数卷积的结果。

$$H(\Delta t) = \int G(\Delta t - \tau)E(\tau)\mathrm{d}t \tag{19-58}$$

式中

$$E(\tau) = 2N\mathrm{e}^{\alpha\tau}, \text{对 } \tau < 0 \tag{19-59}$$

和

$$E(\tau) = 2N\mathrm{e}^{-\beta\tau}, \text{对 } \tau > 0 \tag{19-60}$$

方程(19-59),(19-60)为指数函数;α,β 是指数函数增长和衰减因子,表征由仪器所观察到的具体减速器的主要特征。高斯函数和上面给出的 CW 轮廓函数相同[方程(19-51)]。高斯方差是系数 σ^2,它主要表征了仪器设计(散射角和飞行路径)和样品的特征。通过卷积,这些函数给出了上面所示的轮廓函数。归一化系数 N 为

$$N = \frac{\alpha\beta}{2(\alpha + \beta)} \tag{19-61}$$

系数 u,v,y 和 z 为

$$u = \frac{\alpha}{2}(\alpha\sigma^2 + 2\Delta t) \tag{19-62}$$

$$v = \frac{\beta}{2}(\beta\sigma^2 - 2\Delta t) \tag{19-63}$$

$$y = \frac{(\alpha\sigma^2 + \Delta t)}{\sqrt{2\sigma^2}} \tag{19-64}$$

$$z = \frac{(\beta\sigma^2 - \Delta t)}{\sqrt{2\sigma^2}} \tag{19-65}$$

α,β 和 σ^2 三个系数中的每一个都显示出与反射面间距 d 的具体的经验关系:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1/d \tag{19-66}$$

$$\beta = \beta_0 + \beta_1/d^4 \tag{19-67}$$

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \sigma_1^2 d^2 + \sigma_2^2 d^4 \tag{19-68}$$

· p. 589 ·

19.6.5 对轮廓系数的解释

由一个 TOF 中子粉末花样 Rietveld 精化法所得到的轮廓系数可以给出样品微织构的信息,这一节将叙述如何从系数中提取这些信息。晶格中的微应变能够被视为对于平均点阵参数的单胞尺寸缺陷所诱发的分布。与各向同性微应变样品相应的倒易空间图 19-24 上,每点都被宽化了,宽化和该点与原点的距离成正比,即

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = \text{常数} \tag{19-69}$$

在 CW 实验情况下,实空间中微应变加宽与 2Θ 加宽的关系可由

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = \frac{\Delta d}{d} = \Delta 2\Theta \cot\Theta = \text{常数} \tag{19-70}$$

或 $$\Delta 2\Theta=\frac{\Delta d}{d}\tan\Theta \qquad (19\text{-}71)$$
导出。

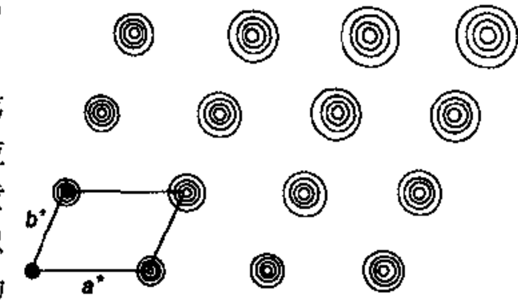


图 19-24 图示说明了倒易空间中被应变宽化的反射极大值

表达式中，$\Delta 2\Theta$ 以弧度为单位。表达式第一项的高斯加宽[方程(19-29)]中包括了微应变加宽分量。因为它是一个方差，所以仪器贡献可以被扣除。然后，将余项转换成弧度，以得到微应变(S_S)，它是一个无量纲的量，作为半高宽(FWHM)经常用百分微应变或相对微应变表示

$$S_S=\frac{\pi}{18\ 000}\sqrt{U-U_i}\cdot 100\% \qquad (19\text{-}72)$$

另一方面，方程(19-56)洛伦兹分量的微应变项是一个随 $\mathrm{tg}\Theta$ 变化的量。这里，得到微应变分量时，任何仪器或谱贡献再次被扣除掉了，即

$$S_S=\frac{\pi}{18\ 000}(Y-Y_i)\cdot 100\% \qquad (19\text{-}73)$$

从相同的出发点，在 TOF 实验中由于微应变引起的峰加宽也可以求出来

$$\frac{\Delta d^*}{d^*}=\frac{\Delta d}{d}=\text{常数} \qquad (19\text{-}74)$$

因此，TOF 峰形状函数的高斯表达式中的第二项包含有微应变宽化的贡献。对 σ_1^2 的其它主要贡献来自仪器[方程(19-68)]，因为它以方差的形式出现，所以可以被简单地扣除。接着，余下的和样品有关的贡献被转化为微应变：

$$S_S=\frac{1}{C}\sqrt{8\ln2(\sigma_1^2-\sigma_{1i}^2)}\cdot 100\% \qquad (19\text{-}75)$$

式中 C 是由方程(19-47)得到的衍射仪常数。项$\sqrt{8\ln2}$是高斯分布半高宽与标准偏差 σ 之比。

· p. 590 ·

对于小晶粒来说，点阵是无限的假设不再成立，因此倒易点阵点 $\boldsymbol{h}$ 不再是 δ 函数，它们一样地变得轮廓模糊不清，这种现象和平均晶粒大小有关。因此，所有的格点有相同的大小，和距原点的距离无关(图 19-25)，而且

$$\Delta d^*=\text{常数} \qquad (19\text{-}76)$$

这个量的倒数是平均晶粒大小。

对于 CW 实验的情况下，晶粒尺寸加宽可以由下式得出：

$$\Delta d^*=\frac{\Delta d}{d^2}=\frac{\Delta\Theta\cot\Theta}{d}=\text{常数} \qquad (19\text{-}77)$$

那么，根据布拉格定律和 $\Delta 2\Theta=2\Delta\Theta$

$$\frac{\Delta d}{d^2}=\frac{\Delta 2\Theta\cot\Theta\sin\Theta}{\lambda} \qquad (19\text{-}78)$$

加宽是

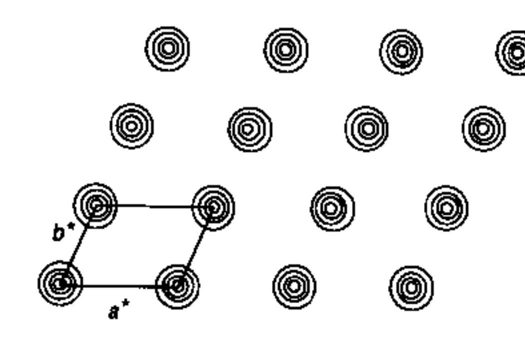


图 19-25 图示了在倒空间中粒子尺寸宽化的反射最大值

$$\Delta 2\Theta = \frac{\lambda \Delta d}{d^2 \cos\Theta} \tag{19-79}$$

洛伦兹宽化[方程(19-56)]的表达式中第一项属于这种形式，式中

$$X = \frac{\Delta d}{d^2} \tag{19-80}$$

晶粒尺寸(l)可以通过重新调整这个表达式并且将百分度转换成弧度而获得：

$$l = \frac{18\ 000\lambda}{\pi X} \tag{19-81}$$

单位与波长相同。

对于一个 TOF 实验，从相同的出发点开始，即

$$\Delta d^* = \frac{\Delta d}{d^2} = 常数 \tag{19-82}$$

从方程(19-68)中的一个 TOF 峰的高斯加宽的函数形式得知，晶粒大小影响表达式的第三项(σ_2^2)。如方程(19-37)所暗示的那样，一般说来，这项中不包含仪器的贡献而且由

$$l = \frac{C}{\sqrt{\sigma_2^2}} \tag{19-83}$$

可以直接地计算出晶粒尺寸。式中 C 是衍射仪常数，l 的单位由所选择的 C 的单位来决定。

最近，轮廓宽化的这种分析方法已经被应用到各种钯金属粉末的 TOF 数据的处理上(Lawson 等，1990a)。他们发现，按照上面所略述的方法所获得的微应变和晶粒尺寸与常规的 X 射线粉末衍射数据所得到的值符合地比较好。例如，按照上面所述的分析方法，对在 IPNS 和 LANSCE 所采集的中子 TOF 数据处理后，得到一种钯粉末样品的相对微应变为 0.0043—0.0059，晶粒尺寸为 74—80nm，对于相同的样品，已报道的，用 X 射线数据得到的微应变为 0.0013，晶粒尺寸为 31nm。这样的偏差和应用各种晶粒尺寸和微应变分析方法处理相同的 X 射线数据所得到的结果的偏差差不多(Klug 和 Alexander，1974)。

• p. 591 •

19.6.6 系统对强度的作用

强度修正因子 K_h 由这些因子组成，它们和样品、仪器的几何结构和所使用的辐射类型有关

$$K_h = \frac{E_h A_h O_h m_h L}{V_c} \tag{19-84}$$

式中，E_h 是消光修正，A_h 是吸收修正，O_h 是择优取向修正，m_h 是反射重复度，L 是和角度有关的洛伦兹修正，V_c 相单胞体积，下面依次对它们当中的几个因子进行讨论。

粉末中的消光是晶粒内部的主要消光作用，按照 Sabine(1985)和 Sabine 等(1988)发展起来的形式理论，它能被计算出来。因为消光和波长关系密切和散射角无关，所以仅对 TOF 中子数据重要。如果不考虑它，被精化的原子温度因子值会出现严重误差。从 Darwin 能量传递方程出发，利用 Zachariasen(1945，1967)和 Hamilton(1957)形式理论，Sabine

(1988)导出了在无限平行薄面劳厄和布拉格衍射情况下的强度表达式。对小晶体的消光修正是布拉格和劳厄分量的组合：

$$E_h = E_b \sin^2\Theta + E_1 \cos^2\Theta \tag{19-85}$$

式中 $$E_b = 1/\sqrt{1+\zeta} \tag{19-86}$$

和 $$E_1 = 1 - \frac{\zeta}{2} + \frac{\zeta^2}{4} - \frac{5\zeta^3}{48}\cdots, \quad 对\ \zeta < 1 \tag{19-87}$$

或 $$E_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi\zeta}}\left[1 - \frac{1}{8\zeta} - \frac{3}{128\zeta^2}\cdots\right], \quad 对\ \zeta > 1 \tag{19-88}$$

式中 $$\zeta = E_x(\lambda F_h/V)^2 \tag{19-89}$$

F_h 是计算的结构因子，V 是单胞体积。这些表达式的单位是这样的，以使 E_x 单位为 μm^2 面且表示粉末样品中块大小的直接度量。通过研究经电子显微术表征其特征的热压 MgO 样品的中子衍射的消光效应，Sabine 等验证了这种关系。某些样品的消光作用会使低指数反射的观察强度下降差不多 70%。Sabine 模型可以修正这些强度，给出的温度因子和晶粒尺寸无关，并和理论模型和其它实验结果相匹配。不过，精化的消光系数却和这些样品中被测量粒子的尺寸分布密切相关。

通过一个经验公式(Hewat，1979；Rouse 等，1970)，具有 Debye-Scherrer 几何结构的圆柱形样品，粉末数据的吸收因子 A_h 可以被计算出来。在计算中假设了样品中所有分量的线性吸收随 TOF 实验中的 λ 而变化，而且和样品中的多重散射效应难以区分开：

$$A_h = e^{(-T_1 A_B \lambda - T_2 A_B^2 \lambda^2)} \tag{19-90}$$

式中 $$T_1 = 1.7133 - 0.0368\sin^2\Theta \tag{19-91}$$

和 $$T_2 = -0.0927 - 0.3750\sin^2\Theta \tag{19-92}$$

对于一个固定波长来说，这个表达式难以区分热运动效应，因此，它不能独立地精化原子热参数，故仅仅对于 TOF 中子数据分析，它才是重要的。

· p. 592 ·

在考查了可用的择优取向模型后，Dollase(1986)从 March(1932)概述的情况中选择了特殊的一种，并提出了被他称之为最佳取向修正 Q_h。在这个模型中，晶粒实际上被认为是棒状或盘状的，当把粉末装填到圆柱状的中子衍射样品架时，晶粒轴可能会形成择优取向，它是具有近似于圆柱对称的椭球。这种分布唯一的轴是垂直于衍射平面的，在每个反射的散射角上对这种分布积分会得到非常简单的修正表达式：

$$O_h = \sum_{j=1}^{n} (R_0^2 \cos^2 A_j + \sin^2 A_j / R_0)^{-3/2} / M \tag{19-93}$$

式中，A_j 是择优取向方向和反射矢量 $\boldsymbol{h}$ 的夹角。求和遍及所有 $\boldsymbol{h}$ 的等价反射。一个可精化的系数 R_0 给出了由子择优取向造成的样品的有效压缩或膨胀，它是这个椭球的轴比。如果不存在择优取向，那么分布为球形，$R_0 = 1.0$，进而 $O_h = 1.0$。

正如 Dollase(1986)所综述的那样，其它形式的择优取向模型只是对 Rietveld(1969)所首先使用的高斯分布模型的一个或二个系数的调整。对于弱择优取向来说，这些函数的作用几乎和 March 模型差不多，这是中子衍射中最普通的情形。不过，这些其它形式模型的问题是它们不能满意的描述与显著择优取向有关的强度变化，并且难以从物理上对其系数进行合理的解释。

对于中子粉末衍射数据来说，唯--不同的与角度有关的是洛伦兹因子，对于 TOF 数据来说，增加了一个因子来描述散射强度随波长的变化，或者

$$L = d^4 \sin\Theta \tag{19-94}$$

而对于恒定波长中子来说，

$$L = \frac{1}{2\sin 2\Theta \cos\Theta} \tag{19-95}$$

19.7 残余应力

19.7.1 序言

· p. 593 ·

由铸造，焊接，热锻压，轧制或其它许多制造技术的任一种所生产出来的金属部件常会表现出晶体结构变形的分布状态，这种状态和处理技术和热处理过程有关。这些变形或应变是部件制成后保留下来的残余应力所造成的，它会大大影响部件的机械和腐蚀性质，而这些性质会改变部件的安全性。有几种非破坏性技术用于残余应力测量，包括声学、磁学和衍射测量。在这些技术当中，常选择 X 射线和中子衍射，其原因是它们常被应用而且可以对残余应力进行直接测量。基本技术是确定选择布拉格峰的散射角，它是束中样品部分位置的函数。在每个位置，所有晶粒中的一个不同的部分被采样，这部分晶粒中的应力可由其布拉格峰偏离无应力样品理想值的位移而得知(图 19-26)。X 射线和中子应力测量的本质区别是中子束比 X 射线束传透深的多(在钢中～20mm)。不过，X 射线较高的强度可以获得比中子较高的空间分辨率。Noyan 和 Cohen(1986)最近对 X 射线和中子应用中的数据分析技术和方法进行了综述，Allen 等(1985)和 Smith 等，(1988)对中子衍射技术进行了综述。

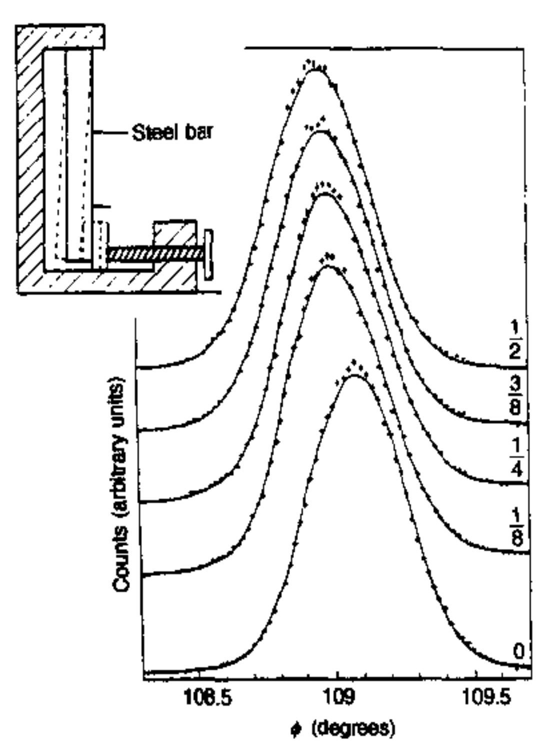


图 19-26 表示探测器记数随角度变化的典型数据。角度是由加到插图所示装置上的低碳钢棒上的不同的应变所造成的，并用 D1a 所测得的。每根曲线上的标号(为清楚起见，已隔开它们)表示压紧螺丝的旋转圈数

19.7.2 残余应力理论

作用在材料指定体积上每单位面积上的力就是那个体积上的应力 σ。它们可以垂直于体积的表面(张应力或压应力)或施加旋转作用(剪应力)。在三维空间，这种应力的组合可用一个对称的二阶秩张量来表示：

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{19-96}$$

这些力导致这体积中单位长度的一套变形 ε,它也可以用对称二阶秩张量来描写

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) & e_{33} \end{pmatrix} \tag{19-97}$$

非对角元素中有 e_{ij}和 e_{ji}项,所以在问题中可以不考虑作用到物体上的与自由转动相应的应力。通过恰当地选择坐标系统,这两个张量可以被对角化,给出应力和应变张量的主分量。

对于弹性形变而言,作用到各向同性物体上的应力可用胡克(Hooke)定律表示

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\sigma \tag{19-98}$$

式中,E 是杨氏模量。相对于棒上的张应力,其轴上应变为

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E}\sigma_{11} \tag{19-99}$$

• p. 594 •

垂直于棒轴的最终的压应变为

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{11} \tag{19-100}$$

式中 ν 为泊松比。对于受到全部六个应力 σ_{ij}的各向同性的物体,最终的应变分量为

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \delta_{ij}\frac{\nu}{E}\sum_{k=1}^{3}\sigma_{kk} \tag{19-101}$$

式中 δ_{ij}是 Kronecker δ 函数($=1$,当 $i=j$,$=0$ 当 $i\neq j$)从一套应变分量出发,这个公式能够被转换成应力分量:

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu}\varepsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\delta_{ij}\sum_{k=1}^{3}\varepsilon_{kk} \tag{19-102}$$

如上所见,这些表达式仅适用于各向同性材料,因此,仅用于宏观多晶物体(如拉伸的钢棒)中大范围的应变。如果一个单晶体受到应力的作用,它将会形变,但行为比较复杂并和晶体结构相对于应力场的取向有关。对于弹性应变,形变的每个分量可由胡克定律给出:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{19-103}$$

和

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{19-104}$$

式中系数 S_{ijkl}和 C_{ijkl}是表示塑性和刚性的 4 阶秩张量。每一个张量有 81 个系数,由于对称关系 $S_{ijkl}=S_{ijlk}$和 $S_{ijkl}=S_{jikl}$,所以在它们当中仅有 36 个不同的常数。类似的关系对 C_{ijkl}也

成立。通过将下标($ijkl$)简化成(mn)，这些张量通常用6×6矩阵的36个元素表示，其简化规律为

张量下标	11	22	33	23,32	31,13	12,21
矩阵下标	1	2	3	4	5	6

另外，非对角元素S_{mn}中还包含一些重复因子。这些矩阵还存在着进一步的对称性，考虑到应变能可以得到$S_{mn}=S_{nm}$和$C_{mn}=C_{nm}$，因此，每个矩阵最多只有21个独立的元素。由于晶体的对称性，这些元素还可以进一步简化，例如，立方材料仅有三个独立的塑性元素(S_{11}，S_{12},S_{44})和相同数目的刚性元素(C_{11},C_{12},C_{44})。表19-4列出了某些常见的立方材料的刚性和塑性系数。

制成的部件通常是多晶体，因此应力和最终的应变是从单晶体中所得到值的某种形式的平均结果。假设部件内晶粒没有择优取向，那么有可能通过合理平均方法将观察到的应变和应力场联系起来。Voigt平均法假定给定体积内所有的晶粒呈现均匀的应变。因此，对于立方材料Voigt容积模量$\overline{K}_V$可由单晶的刚性系数来确定：

$$\overline{K}_V = \frac{1}{3}[C_{11} + 2C_{12}] \tag{19-105}$$

从

$$\overline{\mu}_V = \frac{1}{5}[(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}] \tag{19-106}$$

可以得出Voigt剪切模量。从这些方程出发，利用它们可以求出泊松比和杨氏模量

$$E = 2(1+\nu)\mu, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{19-107}$$

• p. 595 •

表19-4 常用的立方材料的刚性和塑性系数

	C_{11}	C_{12}($\times10^{10}$Pa)	C_{44}	S_{11}	S_{12}($\times10^{-11}$Pa^{-1})	S_{44}
Al	10.82	6.13	2.85	1.57	−0.57	3.51
Cu	16.84	12.14	7.54	1.50	−0.63	1.33
Au	18.60	15.70	4.20	2.33	−1.07	2.38
Fe	23.70	14.10	11.60	0.80	−0.28	0.86
Mo	46.00	17.6	11.0	0.28	−0.08	0.91
W	50.1	19.8	15.14	0.26	−0.07	0.66
Spinel	27.9	15.3	15.3	0.585	−0.208	0.654
TiC	51.3	10.6	17.8	0.21	−0.036	0.561

Voigt均匀应变的假设忽略各向异性对个别晶粒的影响。施加均匀应变场本身就意味着穿过晶粒边界的应力不会被平衡掉，因此，Voigt模型过高地估计了弹性常数E和ν的值。另一个可供选择的是Reuss模型假设，在这个模型中认为所有晶粒中应力是均匀的，不过，在晶体的各向异性起主导作用所引起晶粒形变的地方，这个模型会造成与实际情况不同形式的失配，从而，破坏了边界处的连接状态。因此，Reuss模型低估了弹性常数的值。对于立方材料而言通过

$$\overline{K}_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \overline{K}_V \tag{19-108}$$

从单晶体的刚性系数出发，可以得到泊松容积模量。它与杨氏容积模量的公式相同。Reuss剪切模量可由下式求得：

$$\bar{\mu}_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \tag{19-109}$$

Reuss 模型的泊松比和杨氏模量可以从上面给出的方程(19-107)获得。比较复杂的模型考虑了材料内部力的平衡和晶粒边界保持完整无损，利用这种模型得到的弹性常数，一般说来是 Voigt 和 Reuss 结果的平均，而且与实验值符合的很好。不过，特殊样品中非无序晶粒取向可能改变平均作用，导致模型计算值和观察值之间很大的偏离。

19.7.3 残余应力测量

由残余应力引起的应变通常在 10^{-5}到 10^{-3}范围内(10—1000μ 应变)，因此，要求中子粉末衍射仪有类似的分辨率，以便在测量中能获得比较好的精度。在 19.5.2 节中曾对这些仪器进行过描述，它们当中有些仪器的分辨率可达到 10^{-4}量级(100μ 应变)。具有严格准直和高的单色器散射角 Θ_m 的 CW 仪器适合于这种工作。具有长的初始飞行路径的 TOF 衍射仪也能够达到这种分辨率。中子衍射残余应力测量中的采样体积由入射束和探测器所观察到体积的截面来决定。对于一般结构的 CW 和 TOF 粉末衍射仪来说，这种采样体积通常相当大(5—10cm^3)，而入射和衍射束中使用的附加中子吸收遮蔽罩和狭缝会使采样体积减少到 1cm^3 或更小(图 19-27)。采样体积相当于一个平行四边形棱镜，它的大小和形状和散射角和狭缝的尺寸有关，可以进入被观察部分内相当深的距离(10—20mm)，这和 X射线的情况截然不同，在 X 射线实验中，由于吸收相当强烈(图 19-9)，使残余应力测量范围仅限于表面(<200μm)。因此，中于残余应力测量方法特别适合于检查铸件或焊缝的内部，而对表面处理(如喷射硬化)引起的应力则不合适，然而，相对大的采样体积意味中子测量对于高应力梯度的样品是不合适的。在任何衍射测量中，对于特定的布拉格反射(h,k,l)来说，只有在采样体积内某种取向的晶粒才能被测试，它们的取向特点是其 hkl 面法线与入射束与探测器位置所确定的衍射矢量平行(图 19-28)。

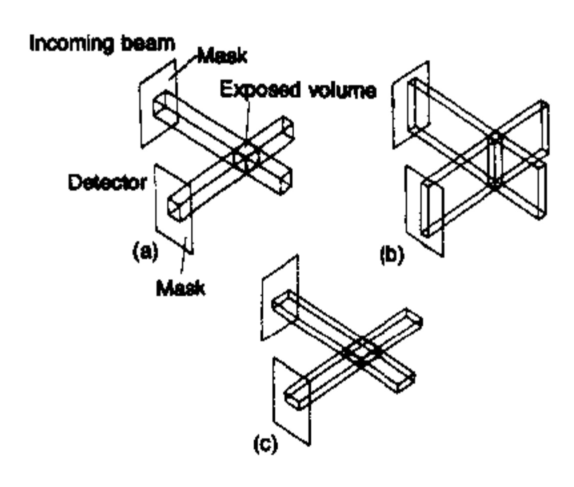


图 19-27 由入射束和探测器孔径所限制的材料的采样体积

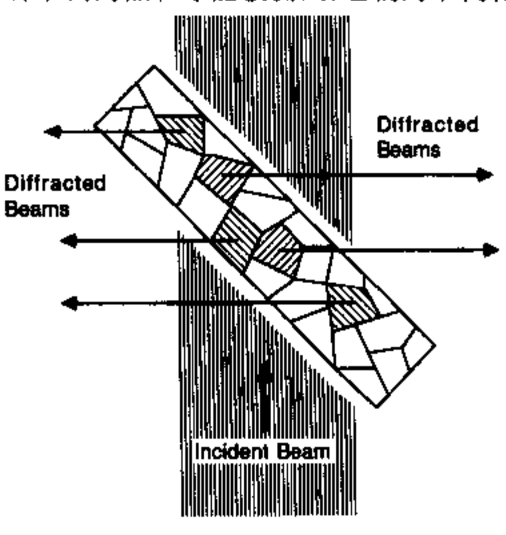


图 19-28 来自多晶棒的选择衍射，向左的衍射束来自晶面平行于棒轴的晶粒而向右的来自晶面垂直于棒轴的晶粒

• p. 596 •

因此，在CW和TOF中子残余应力测量中采集数据的技法略有不同：在CW情况下，当2Θ扫描衍射花样时，样品必须旋转，以保持假设的应力场和晶体之间的关系；在TOF情况下，2Θ角是固定的，样品也是固定的，扫描是通过随着TOF改变中子波长而实现的。因此，在CW数据采集过程中，采样体积不论大小还是形状都是变化的，然而TOF数据采集中，它是固定的。在两种情况中，不论哪一种，其布拉格反射都是由不同晶粒族产生的，每一族相对于应力场有一个不同的取向。从样品中被实验区域的布拉格反射位置和可能的取向中，求出其与无应变样品预期位置的位移后，绝对应变可以由位移得出。对于CW情况来说，差分布拉格方程给出：

• p. 597 •

$$\Delta\Theta = -\tan\Theta \cdot \frac{\Delta d}{d} \tag{19-110}$$

在散射矢量Q方向的晶格应变ϵ可由下式给出：

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta\Theta \cdot \cot\Theta \tag{19-111}$$

$\Delta\theta$是样品和无应变参考材料布拉格峰的散射角之差。对于TOF情形，应变可以直接从峰的位移求出，因为

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta t}{t} \tag{19-112}$$

式中，t是布拉格峰的TOF。在许多情况下，欲得到的信息可以从作为位置函数的被实验区域内的应变的变化而获得，因此，并不需要一个绝对参考物。给出这些测量应变后，并假设材料是各向同性的[方程(19-98)到(19-102)]，通常应力可以通过块状材料的杨氏模量和泊松比来确定。

19.8 中子衍射的应用

已经对相当多的材料进行过中子的单晶和粉末衍射研究。这工作包括确定蛋白质中氢原子位置和水的结构，水分子的氢原子位置（氨基酸，蛋白质生成物和其它有机分子）的单晶研究以及对高T_c超导体、催化剂、磁性材料和许多其它对材料科学有兴趣的化合物的粉末研究。在这里我们将集中注意后者的研究。我们的目的不是包罗万象只是对完成的工作进行补充和说明。

19.8.1 金属氧化物结构

• p. 598 •

关于Rietveld方法的最近两篇评论(Cheetham和Taylar，1977；Hewat 1985)指出用这种方法所研究的块状材料实际上都是氧化物，它们都是合成物，例如，第二篇评论所综述的绝大多数文章涉及到了各种合成沸石结构的研究，包括Si/Al有序化，碳氢化合物吸收质的标定和阳离子的测定。中子衍射特别适合这些材料的研究。例如，由Cheetham等完成的具有Si/Al比≈1.0的铊沸石的研究中就利用了Si和Al中子散射长度差≈20%的优点(分别为0.415和0.345×10^{-12}cm)以确定有序化。他们发现Si和Al原子严格地

在晶格上交替排列，从而给出空间群 Fm3c，而非 3 个 Si 原子和 1 个 Al 原子连接每一个 Si 原子排列成的 Pn3n 空间群。这种 Si/Al 有序化模型也符合对^{29}Si 的不可思议的角自旋的 NMR 谱的解释(Cheethan 等，1982b)，不过另一种具有 Si/Al 比 1.667 的沸石 Na-ZK-4 却显示有序化不存在(Cheethan 等，1983；Eddy 等，1986)。Fischer 等(1986 a,b)关于沸石 D-ZK-5 和 D-RHO 的两项工作是较常见情况的例证，在他们的研究中，Si/Al 分布仅能从^{29}Si NMR 推测而不能从中子衍射数据得到。在近期的沸石研究中，Wright 等(1985)借助对晶格原子的部分结构优化标定了镓沸石-L 中吡啶的加入分子。在衍射测量温度为 4K 时，在沸石空穴一边所标定的吡啶位置和变换吡啶与沸石交互作用能所得到的最小焓位置是一致的。早期的评论性文章中包括了对于 $GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$(Anderson 等，1975)结构的单晶体 X 射线和中子粉末研究的比较。两种情况下，这种块状结构中 17 个原子坐标的精化值在 1—3esd 内相符合，这一点说明 Rietveld 精化法技术可以得到和单晶研究相仿的结果。Lager 等(1981)的近期研究中，通过单晶 X 射线和中子 TOF 粉末衍射研究比较了合成镁橄榄石(Mg_2SiO_4)的坐标和各向异性热参数的精化结果。所有这三种精化法得到的 11 个位置参数彼此之间符合相当好，而且给出了类似的 esd 值。虽然，在这个问题的研究中所使用的 TOF Rietveld 精化法的早期形式不恰当地处理了一些系统效应，但是一般说来对于热参数来讲，结果也是一样的。因此，由中子粉末衍射数据所得到的晶体结构的 Rietveld 精化法结果是完全可以信赖的，很显然，先对所有系统效应模型化，然后仔细完成精化处理会给出在 esd 意义上与单晶研究中所获得的一样准确的结构描述。

19.8.2 氢原子的标定

• p. 599 •

氢原子的中子散射是由非常大的而且不相干的散射截面决定的，它由^1H 的两个可能的核自旋态的组合散射所造成。很高的不相干背景的影响使氢材料的高质量粉末衍射研究几乎成为不可能，因此，氢原子的研究几乎都是在加氘的材料中进行的，这时不相干散射是弱的。例如，Lager 等(1987)在最近关于氢石榴石的研究中测定了 $Ca_3Al_2(O_4D_4)_3$ 在 100K，200K 和 300K 时的氘原子位置。这种材料是 hydrogrossular 系列中无 Si 的极限材料，它具有空间群 Ia3d，在这个群中正常的石榴子石内所有的 SiO_4^{4-} 群被 $O_4D_4^{4-}$ 所替代。他们也用 X 射线研究了 300K 时这种化合物的≈125μm 单晶体，以与中子研究工作比较。除了 D 原子位置外，两种分析方法中所有原子坐标和热运动参数都相符。D 原子位置容易由差分傅里叶图来标定，傅里叶图是 100K 时仅用重原子拟合后的中子衍射数据计算出来的。只有重原子的精化处理偏差为 $R_{wp}=17\%$，加入 D 原子且结构精化后偏差为 $R_{wp}=3.1\%$，如果考虑到这种氢柘榴石的任何原子中 D 具有最长中子散射长度这一事实，上述偏差的明显变化是不足为奇的。从图 19-29 可以看出最终精化后的拟合结果。由 $4D^+$ 替代 Si^{4+}后大大增加了 O_4 四面体的尺寸(图 19-30)。d-O 间距为 1.950Å 和通长的 Si-O 键长 1.645Å 相近。D 原子位于 O_4 四面体面外不远，距离其相应 O 原子 0.91Å。这项工作中所标定的 D 原子位置与已报导的关于 Katoite[$Ca_3Al_2(SiO_4)_{0.6}(O_4H_4)_{2.36}$]用单晶 X 射线数据所确定的位置大不相同(Sacerdoti 和 Passaglia，1985)。在后者的结构中，H 原子的位置由差分傅里叶图求出，距方向指向 O_4 四面体中心的 O 原子位置 0.68Å。然而，Basso 等利用相似的技术发现在 Plazolite[$Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.53}(O_4H_4)_{1.47}$]中 H 原子位置和 Lager 等

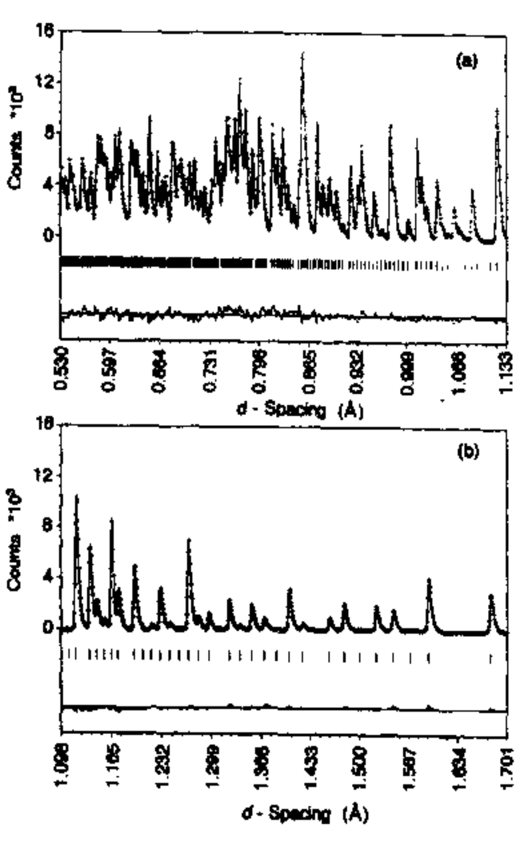


图 19-29 100K，160$2\theta$ 时，从 GPPD 上所获得的 $Ca_3Al_2(O_4D_4)_3$ 的 TOF 中子数据的 Rietveld 精化后衍射峰形。+表示数据，黑线表示拟合最好的峰形。峰形下的刻线表示允许反射位置。底部是差分曲线。作为计算的一部分，背景也被拟合，但是为清楚起见，它被扣掉了，峰形的短的面间距 d 范围(a)和长的面间距 d 的范围(b)都被画出来了(Lager 等，1987)。

(1987)用中子分析所得到的位置差不多。或许可以估计到所有三种 hydrogrossular 会有非常近似的 H 原子位置。不过，已报道的各种各样的 H 原子的位置表明用 X 射线数据标定这个原子的难度，显然，它是由于 H 原子与结构中其它原子相比反射本领太低所致。

显示中子衍射标定氢原子本领的第二个例子是 Lager 等(1984)关于石膏脱水产品的研究。在这项研究中，用 TOF 中子衍射测试了 $CaSO_4$ 半水化合物和 γ-$CaSo_4$，发现 γ-$CaSO_4$ 结构是六角 $P6_322$，SO_4^{2-} 四面体排成柱状，沿 c 轴形成一个大通道。在这项工作中，对半水化合物结构的精化忽许是不可能的，这是由于微孪晶和非化学计量所导致的相当多的衍射线明显地变化所造成的。不过已经构造了一个半水化合物的结构模型，它是六角 γ-$CaSO_4$ 的正方变形，其通道部分地被水分子所占据，从这个模型所计算出来的粉末衍射花样大致与观察的花样相同。这是一个说明利用 Rietveld 精化法进行结构分析时会遇到困难的例子。衍射峰形的合适模型对于精化处理至关重要，在某些情况下，样品的变化效应严重地影响着精化结果。

• p. 600 •

有许多例子是关于利用中于衍射进行金属氢化物研究的。因为散射因子的巨大差异，所以用 X 射线来研究这些材料是相当困难

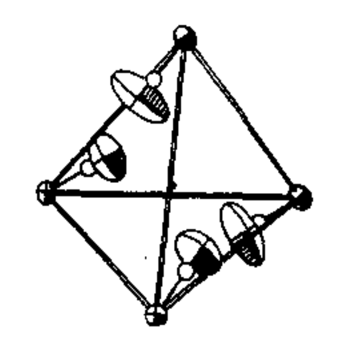
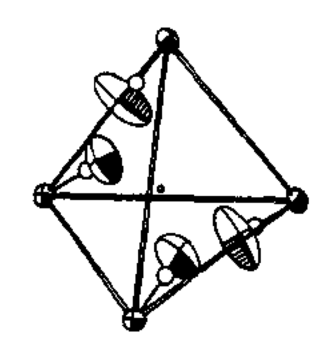



图 19-30 围绕 $\bar{4}$ 位置(d 位置)表示从中子 Rietveld 精化法得到 $Ca_3Al_2(O_4D_4)_3$ 的氧四面体和相应氢原子的原子环境的立体平面图

的。如上所述，用氘来替代氢可以避免高的不相干背景。例如，关于β-UD_3的最近研究中，对10K至300K之间，作为温度函数的U和D的各向异性热运动进行了解释(Lawson等，1990b)。分析这些数据指出U原子的平均德拜温度为238K，但D原子的为2400K。它们之间的比值(1∶10)与用简单的弹性连续体热运动模型求出的质量比的平方根预期值符合的相当好。另外一个例子中，用TOF中子粉末衍射(Brese等，1990)研究了Sr_2N和D_2反应所生成的SrD_2和SrND两相混合物，两相结构都用Rietveld技术精化。研究显示SrD_2结构和CaD_2和BaD_2结构是一样的(C_{23}型)。SrND结构类似于岩盐结构，在这个结构中，ND离子无序分布在48个取向上，其质量中心在立方单胞原点。

• p. 601 •

另一方面，对大量H原子不相干散射造成的"吸收作用"合理修正后，在晶体中氢的单晶研究不太难完成。例如，许多年前，Busing和Levy(1958)就用单晶技术，对自然水矾土(ALOOH)晶体进行了研究。仅利用($hk0$)和($0kl$)晶带上所收集的数据就足以将处在各向异性热运动中的所有原子精化。近代研究中，通常要用到所有三维衍射数据和运用模拟单晶X射线分析技术几乎相同的手段。然而，对未知结构情况确实要复杂些，因为所有的原子包括氢原子在内都必须通过"直接法"过程求出。对于X射线衍射数据来说，直接法问题比较简单，因为这时仅需要找到非氢原子，对于大多数有机材料来说，这表示要找到分子中差不多一半原子。因此，打算进行中子衍射研究之前用X射线衍射数据解决结构问题，然后为了减少工作量，忽许再作结构假设的步骤是有明显好处的。例如在$[HCo_6(CO)_{12}]^-$离子的研究中，Hart等(1981)先进行了单晶X射线研究，得到了7243个衍射，然后将其中$I>3\sigma(I)$的4966个用来确定57个非氢原子(阳离子为$[(Ph_3N)_2P]^+$，Ph＝苯基)的位置和各向异性热运动参数。在HFBR的Brookhaven国家实验室，通过中子衍射分析从3.0×2.2×0.5mm晶体中检测到6069个反射，其中$>3\sigma(I)$者为3547个。因为中子可观察的结构中包括氢原子，因此必须定出88个原子的位置和热运动参数，为此，作者只能勉强地将阳离子中苯基群描写为具有理想几何结构的六个刚体，以减少最小二乘法精化中的变量数目。X射线结构分析不足以给出负离子中氢化物原子位置的任何迹象，事实上作者被Co_6八面体中Co-Co键的某些变化所迷惑，从而认为H原子沿边跨接两个Co原子，然而，并没有直接的证据证明H原子是处在跨接位置上的。中子研究明确地标定了氢化物原子在Co_6八面体中心位置上，这有点像中子粉末HNb_6I_{11}研究(Simon，1967)和单晶中子技术$[HNi_{12}(CO)_{21}]^-$多面体原子团研究(Broach等，1978)中所发现的H原子位置。最近的例子是Van Der Sluys等(1990)完成的铁络合物$Fe(H)_2(\eta^2\text{-}H_2)(PE_tPh_2)_3(Et=C_2H_5)$中$\eta^2\text{-}H_2$成键的研究，在这项研究中，基本上遵循了相同的步骤。首先完成X射线结构分析以得到46个非氢原子位置，接着进行中子单晶研究以获得全部95个原子的结构。4个氢原子与Fe原子成键，两个是正常的氢化物原子，另外两个成对作为η键化的H_2。这族中H—H键长为0.821Å，类似于其它分子中的另外类型η键H_2族。

19.8.3 磁结构

自从Shull和Smart(1949)首先确定MnO中磁矩有序化以来，已经用中子衍射技术研究了相当多的磁材料；完全涉及这些工作是不可能的，读者可以参考两本刊物("中子衍射确定的磁结构表"，到1971年这种刊物共发行了7卷，由波兰Cracow核技术研究所出

版；“磁结构数据表”是结晶学国际联盟中子衍射委员会所资助的最近工作的总结，由纽约 Upton，Brookhaven 国家实验室出版）。这两本刊物中有关于特殊磁结构的专门信息。Bacon(1975)也对这个课题进行过综述。为了对这一领域的工作有所了解，这一节我们仅给出几个例子。

早期工作的一个例子是 Shull 等(1951b)关于铁磁体 Fe，Co 和铁氧体 Fe_2O_3(磁铁)的研究。通过粉末衍射强度测量，他们得以确定 Fe，Co 的磁形状因子并证实了 NéeL(1948)关于 Fe_2O_3 的模型，在这个模型中，相对于反尖晶石结构中混合的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 八面体位置，Fe^{3+} 四面体的磁矩是反铁磁性排列的。Shull 等(1951a)，Li(1955)和 Roth(1958)对几种过渡金属单氧化物的一系列研究给出了这些反铁磁体的若干磁结构。同时，Shull 等(1951a，b)确认 MuO，NiO，MnS 和 FeO 具有相同的磁矩排列。Li 推断：为了解释这些材料的不同磁致伸缩效应，它们的磁结构必然是不同的。Roth 的分析也给出了不同的结构，在细节上它们与磁致伸缩效应和衍射强度都符合很好，是目前被公认的结构排列。

• p. 602 •

随着确定磁结构工作的进展，需要发展描述它们的对称性理论。由前苏联结晶学家 Belov 等(1955，1957)所发展的色对称性对磁结构的应用首先被 Mackay(1957)认识到，以后 Donnay 等(1958)在他们对 $CuFeS_2$(黄铜矿)磁结构的描述中也涉及过。有 1191 个黑白空间群适合反铁磁性结构，230 个适合铁磁性结构。Donnay 等(1958)所描述的黄铜矿磁结构是一个反铁磁体的例子，这种铁磁体与具有磁矩 $3.85\mu_B$(属于铁原子)的化学单胞是一样的。

近代研究的一个例子是 Warner 等(1992)的工作，这项工作中，混合原子价化合物 α-Fe_2PO5 的磁矩排列由中子 TOF 数据的 Rietveld 分析方法所确定。这种化学结构有两个铁的占位，一个容纳 Fe^{2+}，另一个容纳 Fe^{3+}。两个占位上的磁矩为 $3.89\mu_B$ 和 $4.22\mu_B$，第一可以赋于 Fe^{2+}，第二个赋于 Fe^{3+}，这与基于键长所确定的赋值相符。这种赋值可由非常靠近吸收边的 X 射线散射因子的变化来证实。在吸收边上对 X 射线能量吸收的陡升是和反常散射因子实数部分 $\Delta f'$ 的急剧下降相对应的。随着原子价的变化，吸收边会移动大约 2—6eV，因此利用靠近吸收边的波长进行 X 射线散射实验，可以区分相同的离子的两种不同的原子价。对于 α-Fe_2PO_5，这种方式的实验结果和从磁矩和键长确定的结果一致。

19.8.4 阳离子分布

• p. 603 •

中子衍射的巨大潜力在于元素散射长度可变性很大(图 19-11)。这个特点使人们可以容易地将某些近邻元素区分开，并以比 X 射线衍射可以获得的精度高很多地确定占位组成。例如 Nord 和 Ericsson(1982)用 ^{57}Fe Mössbauer 谱技术研究了 $(Fe,Mu)_3(PO_4)_2$(graftonite)在整个固溶范围内的阳离子有序化，并且，对 $(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_3(PO_4)_2$ 进行了中子粉末衍射研究，确定了在这个结构中阳离子在三个占位上的优先权。这是相当容易的事情，因为 Fe 和 Mn 的衍射长度差别很大(分别为 0.954 和 -0.373×10^{-12}cm)。Mössbauer 谱分析结果指出，在初步确定为八面体占位的三分之一上，Mn 有明显的优先权。利用 Rietveld 中子衍射数据精化法，对 Fe/Mn 占位组成的六种可能的排列方式进行了试验。富 Mn 八面体占位模型具有最低偏差，进一步证实了 Mössbauer 谱确定结果的正确性。中子

散射长度明显区别的另一种情况是在两种铌氧化物块状结构 $TiNb_2O_7$ 和正 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$中对 Ti/Nb 有序化的确定，这项工作是 Rietveld 精化法最早应用之一（Cheetham 和 Von Dreele，1973；Von Dreele 和 Cheetham，1974）。这些结构由不变的 $n\times m$ 维具有 ReO_3 型结构的柱状物构成，它们彼此相邻，并共享八面体的边（图 19-31）对于 $TiNb_2O_7$ 来说，这些块是连在一起的 3×3 八面体形成的单斜面心（A2/m）结构，而在正 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$中，这些块按 3×4 排列并形成正交面心（Amma）结构，就像 Wadsley（1961a，b）通过 X 射线单晶衍射所定出来的一样。每个结构都具有几个金属原子占位格点，其中有的仅共享角，其它的共享不同数目的边和角，从有限的 X 光数据中，Wadsley 确定所有的占位都具有相同的 Ti 和 Nb 组成，尽管它们忽许是非无序分布的。两种金属中子衍射长度差别很大（Ti 和 Nb 分别为 -0.36 和 0.69×10^{-12}cm），但它们却给出了比 X 光数据好得多的占位率。由 Rietveld 分析得到的占位率的最后结果（4.5－64.5%Ti）和占位势计算所预料的结果吻合的比较好。一般说来，只具有角共享特点的原子占位是富 Nb 的，而具有主要是边共享特点的原子占位是富 Ti 的。

最近关于某些钛镁氧化物的研究中，Wechsler 和 Von Dreele（1989）用中子 TOF 粉末衍射研究了 Mg_2TiO_4 尖晶石和 $MgTiO_2$（镁钛矿）钛铁矿和 $MgTi_2O_5$（Karrooite）伪板铁矿中的阳离子分布，它是退火温度的函数。如同在其它例子中所见，Ti 和 Mg 中子散射长度的明显差异（Ti 和 Mg 分别为 -0.36 和 0.54×10^{-12}cm），使占位分布分析提高了分辨能力。对各种类型材料所得到的占位分布与热动力学测量（Wechsler 和 Navrotskdy，1984）和预期的结果一致，也和关于每个八面体占位中 M—O 键长的 Vegard 定律符合。更准确地说，高温退火的 Mg_2TiO_4 立方尖晶石的结构变化完全是逆向的。在 773K 退火时，Mg_2TiO_4 呈现一个有序化的正方结构（$P4_122$），具有立方尖晶石体积的一半。$MgTiO_3$ 具有钛铁矿结构，而且是完全有序的。随着退火温度的增加，伪板钛矿却显示了阳离子无序的增长，

不过，在某些情况下，中子或 X 光衍射可以区分某些元素对。例如，在（Ni，Fe）-Sarcopside，$(Ni_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2$ 的研究中，Ericsson 和 Nord（1984）用 Mössbauer 谱技术确定了在 M_1 和 M_2 占位上的 Ni/Fe 比。Fe 和 Ni 的 X 光散射因子实际上是一样的，因为它们在周期表中几乎是相邻元素，它们的中子散射长度分别是 0.96 和 1.03×10^{-12}cm，也几乎相同。在这种情况下，只有通过早期的衍射实验中的反常色散技术才能将这些元素区分开。介于中间的是三元正磷酸盐 γ-$(Zn_{0.70}Fe_{0.20}Ni_{0.10})_3(PO_4)_2$farringtonite（Nord 和 Ericsson，1985）中阳离子有序化的确定问题。他们用 Mössbauer 谱技术确定了两个格点上 Fe 的占位率，还用中子粉末花样的 Rietveld 精化法确定了 Zn 和 Ni 的占位率。

19.8.5 X 射线和中子 Rietveld 精化法的结合

• p. 604 •

由于衍射测量中丢失了结构因子的复数性质，进而粉末衍射实验中倒空间的方向特性也失掉了，因此，在单纯的粉末衍射花样的 Rietveld 精化法中就存在一个结果唯一性问题。这个问题的可能解决办法是利用 X 射线和中子散射本领之间的差别。

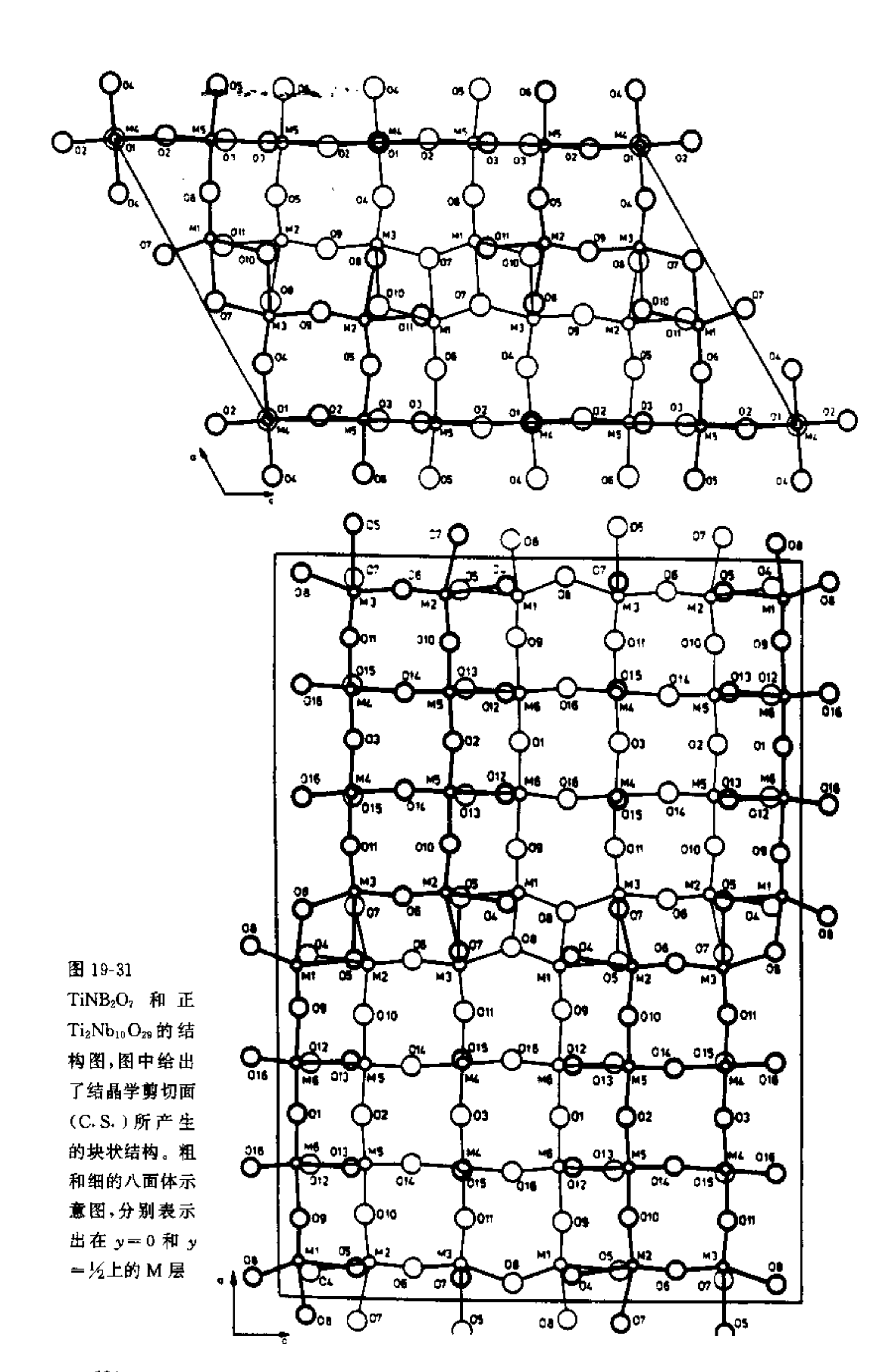


图 19-31 $TiNB_2O_7$ 和正 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的结构图，图中给出了结晶学剪切面(C.S.)所产生的块状结构。粗和细的八面体示意图，分别表示出在 $y=0$ 和 $y=½$ 上的 M 层

从图 19-32 中可以看出这种差别的结果，图中给出了用 CuK_{α}X 射线和 λ=0.154nm 的 CW 中子对 $MgTiO_3$ 所计算出来的粉末衍射花样。这两个花样明显不同，X 射线花样中最强的衍射峰在中子花样中根本不存在。如果计算出来的花样能够和相应的观察数据相匹配，那么得到这个花样的包含原子位置等信息的结构模型大概是唯一(也是正确)的。为了实现这种想法，Larson 和 Von Dreele(1986)开发了一套计算机程序，它可以完成必要的运算，允许将晶体结构的 X 光和中子的 Rietveld 精化法结合起来。Maichle 等(1988)也开发了类似的程序。Williams 等(1988)关于高 T_c 超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$阳离子无序问题的研究，是首先应用这种方法的工作之一。世界上许多研究小组长时期地从事过这种材料的研究，在它被发现(Wu 等，1987)后几个月内，其正交结构已被毫无异义地确定下来。几乎所有这些结构研究都是在反应堆和脉冲蜕变源上所获得的中子粉末衍射数据的 Rietveld 精化法结果。不巧的是，钇和铜的中子散射长度实际上是一样的，因此，在确定原子位置时有可能将两种原子位置弄颠倒了。不过，这两种原子的 X 射线散射因子明显不同，所以 X 射线和中子衍射数据的组合精化法会将这种不确定性去掉。这种结构的 Rietveld 精化法包括对在 LANSCE 的高强度粉末衍射仪(HIPD)上所记录的四个中子飞行时间花样和用 CuK_{α} 射线的商用衍射仪上所采集的两个 X 射线粉末花样的拟合。全套六个花样包含≈25000 个数据点，用≈120 可调参数拟合。这些参数包括描写 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$晶体结构的这样一些参数，即原子位置、相对占位比、热参数和点阵参数，总共 33 个。余下的参数表征了粉末衍射花样的细节，包括对每个衍射花样所需要的背景函数系数、粉末衍射峰形状系数、强度的吸收修正系数、择优取向和消光、以及 6 个比例系数。图 19-33 所示的最终结构明显地要比以前任何单一测量结果精确。图 19-34 给出了部分数据拟合的某些概念，图示了 X 射线和中子花样中相同面间距的范围。最重要的是，没有证据证明金属原子各

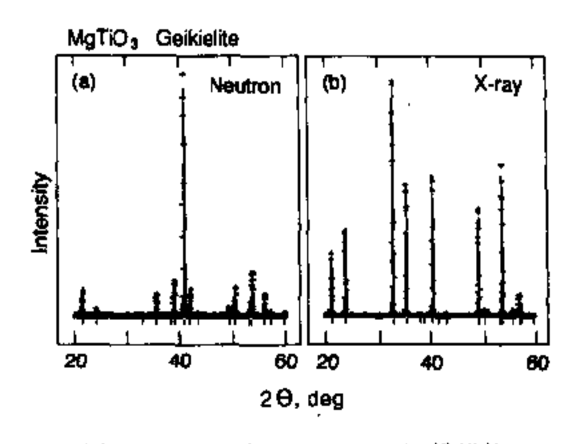


图 19-32 (a)对于 λ=1.5428Å，模拟的 $MgTiO_3$ 镁钛矿 X 射线粉末衍射花样；(b)对于 λ=1.5428Å 辐射，模拟的 $MgTiO_3$ 镁钛矿中子粉末衍射花样

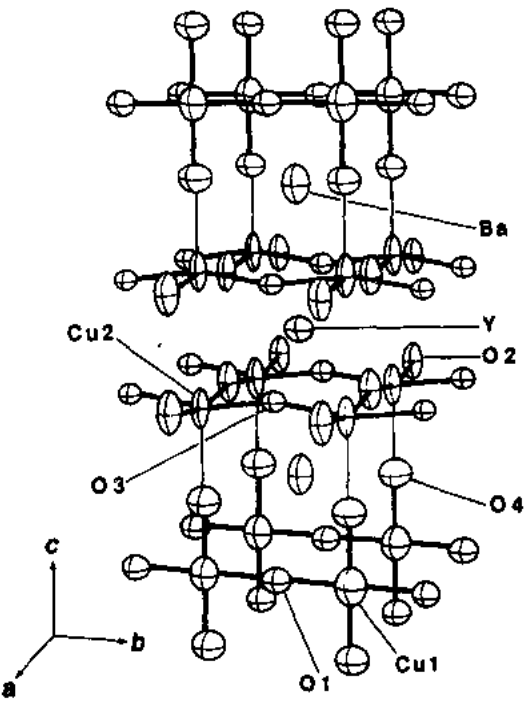
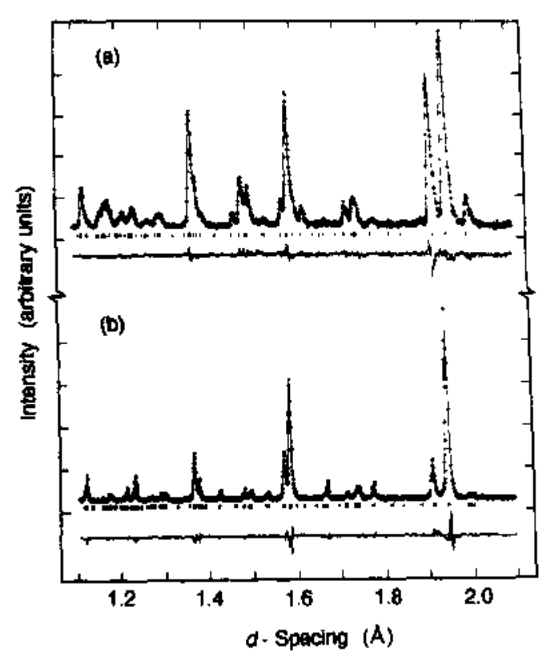
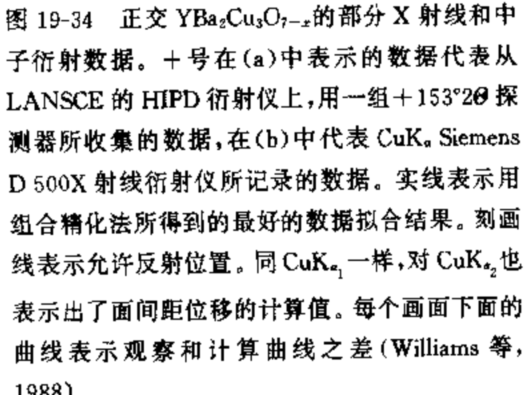


图 19-33 从 TOF 中子和 CuK α 粉末衍射数据所得到的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$的正交结构。椭球面相应于对于原子热运动有 90%几率的表面




图 19-34 正交 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$的部分 X 射线和中子衍射数据。+号在(a)中表示的数据代表从 LANSCE 的 HIPD 衍射仪上，用一组+153°2θ 探测器所收集的数据，在(b)中代表 CuK_{α} Siemens D 500X 射线衍射仪所记录的数据。实线表示用组合精化法所得到的最好的数据拟合结果。刻画线表示允许反射位置。同 CuK_{α_1}一样，对 CuK_{α_2}也表示出了面间距位移的计算值。每个画面下面的曲线表示观察和计算曲线之差(Williams 等，1988)

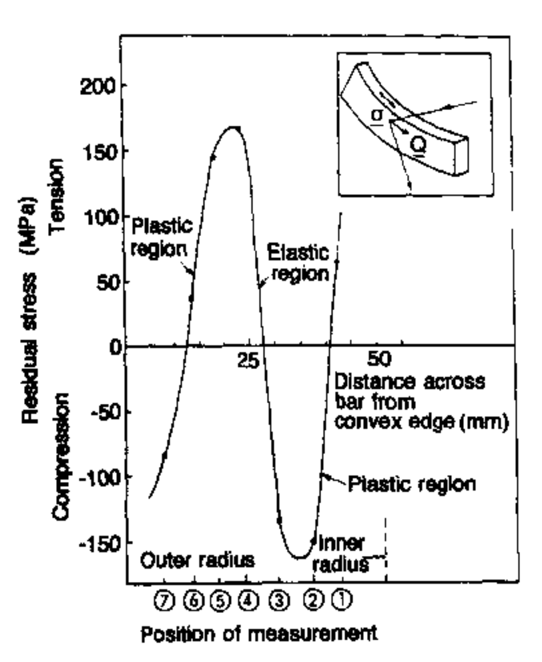
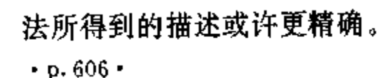


图 19-35 沿着塑性变形低碳钢棒断面残余应力的变化。应力是由应变计算出来的，$E=207GPa$(Allen 等，1985)

自占位间可以互相调换。基于比较原子间距离和离子半径的晶体化学条件，这种结果是可以料到的。此外，这种精化法给出了所有原子热运动的一种完整描述，在某些方面，它与以前的研究是不同的。因为要求既对 X 射线又对中子衍射数据进行拟合，所以，用这种方


法所得到的描述或许更精确。

• p. 606 •

19.8.6 残余应力的确定

• p. 607 •

利用中子散射测量残余应力的工作是比较新的，虽然 Allen 等(1985)首先对这项工作进行了全面的研究。图 19-26 所示的数据颇代表当应力作用到部件上时所引起的布拉格峰移动的特征。在一个关键性实验中，他们研究了去掉外应力后，塑性变形低碳钢棒的行为。在局部矫成后，棒断面残余应力呈现不完全的应力弛豫效应，在弯曲的外表面为残余压应力，内表面则为残余张应力。因为棒保持弯曲状态，棒内存在着与表面应力相反的残余弹性应力，因此，应力分布呈典型 S 形曲线。在另外的实验中，Smith 等(1988)观察了双 V 焊缝铝板中的应力分布，他们将一系列中子衍射测量结果和破坏性分层技术(Leggatt 和 Kamath，1981)下所获得的结果进行了比较。分层技术是把应变片贴在板的一面，然后，从另一面不断地，一层层地剥下金属，同时观察应变片记录的应变变化。从图 19-36 给出的衍射测量和分层技术对照的例子可见，它们给出了基本相同的应力分布，并且显示

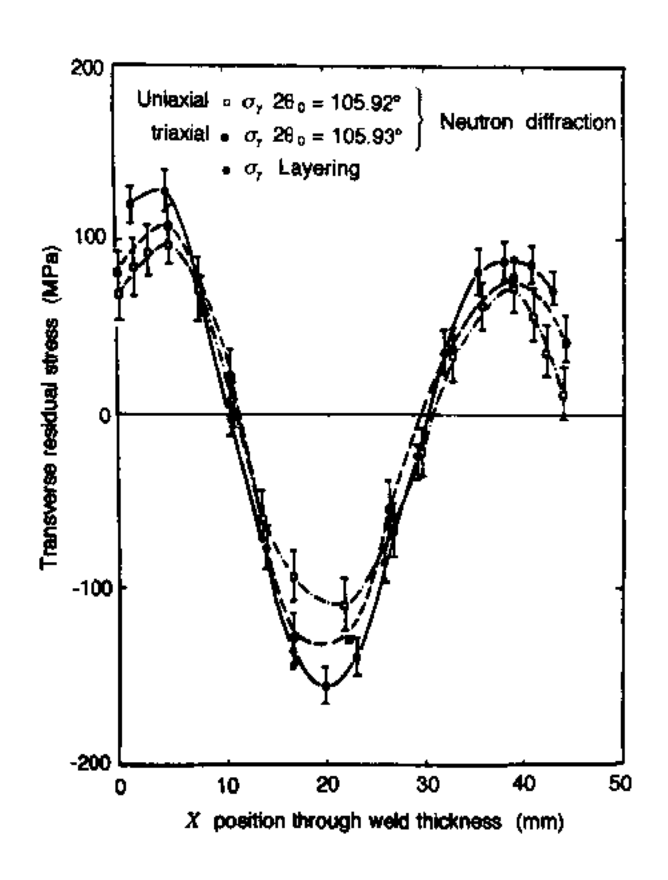


图 19-36 分别利用中子衍射和分层法所测得的双V铝合金焊缝上横向残余应力分布的比较

在焊缝中心存在残余压应力，在表面有残余张应力。曲线的非对称性是由焊接操作工序所致。

• p. 608 •

由于在基体中嵌入增强粒子，作为两种不同性质材料组成的复合材料本身就具有残余应力。这种应力是复合材料在生产过程中所引入的机械的和热的应力。用中子衍射测量复合材料残余应力的一个例子是 Povirk 等 1991 年的关于 Al/SiC 复合材料的工作。基于均匀间隔 SiC 晶须模型，通过有限元法计算，他们发现两种组分中残余应力定性相符，但是对于 Withers 等发展的椭球夹杂增强模型则不是这样，对铝基体符合很好，但是对 SiC 晶须则相当差。

19.9 致　谢

Manual Lujan, Jr 中子散射中心(LANSCE)是国立公共实验室，它由联邦能源部，基础能源研究局资助。

19.10 参 考 文 献

Allen, A. J., Hutchings, M. T., Windsor, C. G., Andreani, C. (1985), *Adv. Phys. 34*, 445–473.

Anderson, J. S., Bevan, D. J. M., Cheetham, A. K., Von Dreele, R. B., Hutchinson, J. L., Strähle, J. (1975), *Proc. Roy. Soc. London A346*, 139–156.

Arndt, U. W., Willis, B. T. M. (1966), *Single Crystal Diffractometry*. Cambridge: Cambridge University Press.

Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.

Basso, R., Della Giusta, A., Zefiro, L. (1983), *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh*. 251–258.

Belov, N. V., Neronova, N. N., Smirnova, T. S. (1955), *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk S.S.S.R. 11*, 33.

Belov, N. V., Neronova, N. N., Smirnova, T. S. (1957), *Krystallografiya 2*, 315.

Breit, G., Wigner, E. (1936), *Phys. Rev. 21*, 519.

Brese, N. E., O'Keeffe, M., Von Dreele, R. B. (1990), *J. Solid State Chem. 88*, 571–576.

Broach, R. W., Dahl, L. F., Longoni, G., Chini, P., Schultz, A. J., Williams, J. M. (1978), *Adv. Chem. Ser. 167*, 93.

Buras, B., Holas, A. (1968), *Nukleonika 13*, 591–619.

Busing, W. R., Levy, H. A. (1958), *Acta Crystallogr. 11*, 798–803.

Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. (1958), *Nucl. Instrum. 3*, 223–228.

Carlile, C. J., Salter, D. C. (1978), *High Press.–High Temp. 10*, 1–27.

Carpenter, J. M., Mueller, M. H., Beyerlein, R. A., Worlton, T. G., Jorgenson, J. D., Brun, T. O., Sköld, K., Pelizzari, C. A., Peterson, S. W., Watanabe, N., Kimura, M., Gunning, J. E. (1975), *Proc. Neut. Diff. Conf., Petten, Neth., 5–6 Aug., RCN Report No. 234*, pp. 192–208.

Cheetham, A. K., Eddy, M. M., Jefferson, D. A., Thomas, J. M. (1982a), *Nature 299*, 24–27.

Cheetham, A. K., Fyfe, C. A., Smith, J. V., Thomas, J. M. (1982b), *J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982*, 823–825.

Cheetham, A. K., Eddy, M. M., Klinowski, J., Thomas, T. M. (1983), *J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983*, 23–25.

Cheetham, A. K., Taylor, J. C. (1977), *J. Solid State Chem. 21*, 253–275.

Cheetham, A. K., Von Dreele, R. B. (1973), *Nature Phys. Sci. 244*, 139–140.

Dollase, W. A. (1986), *J. Appl. Crystallogr. 19*, 267–272.

Donnay, G., Corliss, L. M., Donnay, J. D. H., Elliot, N., Hastings, J. M. (1958), *Phys. Rev. 112*, 1917–1923.

Eddy, M. M., Cheetham, A. K., David, W. I. F. (1986), *Zeolites 6*, 449–454.

Elsasser, W. M. (1936), *Comptes Rendus 202*, 1029–1030.

Ericsson, T., Nord, A. G. (1984), *Am. Miner. 69*, 889–895.

Fermi, E. (1936), *Ricerca Sci. 7-2*, 13–52.

Fischer, R. X., Baur, W. H., Shannon, R. D., Staley, R. H., Vega, A. J., Abrams, L., Prince, E. (1986a), *Zeolites 6*, 378–387.

Fischer, R. X., Baur, W. H., Shannon, R. D., Staley, R. H., Vega, A. J., Abrams, L., Prince, E. (1986b), *J. Phys. Chem. 90*, 4414–4423.

Halpern, O., Johnson, M. H. (1939), *Phys. Rev. 55*, 898–923.

Hamilton, W. C. (1957), *Acta Crystallogr. 10*, 620–634.

Hart, D. W., Teller, R. G., Wei, C.-Y., Bau, R., Longoni, G., Campanella, S., Chini, P., Koetzle, T. F. (1981), *J. Am. Chem. Soc. 103*, 1458–1466.

Hewat, A. W. (1975), *Nucl. Instrum. Meth. 127*, 361–370.

Hewat, A. W. (1979), *Acta Crystallogr. A35*, 248–250.

Hewat, A. W. (1985), *Chemica Scripta 26A*, 119–130.

Hewat, A. W., Bailey, I. (1976), *Nucl. Instrum. Meth. 137*, 463–471.

Howard, C. J. (1982), *J. Appl. Crystallogr. 15*, 615–620.

International Tables for Crystallography, Vol. C (1992), Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp. 383–399.

Izyumov, Y. A., Ozerov, R. P. (1970), *Magnetic Neutron Diffraction* (translated from Russian). New York: Plenum Press.

Jorgensen, J. D. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 5473–5478.

Jorgensen, J. D., Beno, M. A., Hinks, D. G., Soderholm, L., Volin, K. J., Hitterman, R. L., Grace, J. D., Schuller, I. K., Segre, C. U., Zhang, K., Kleefisch, M. S. (1988), *Phys. Rev. B36*, 3608–3616.

Jorgensen, J. D., Johnson, D. H., Mueller, M. H., Worlton, J. G., Von Dreele, R. B. (1978), *Proc. Conf. Diffraction Profile Analysis, Cracow, 14–15 Aug.*, pp. 20–22.

Jorgensen, J. D., Rotella, F. J. (1982), *J. Appl. Crystallogr. 15*, 27–34.

Klug, H. P., Alexander, L. E. (1974), *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York. Wiley-Interscience, p. 618.

Koster, L., Yelon, W. B. (1982), *Neutron Diffraction Newsletter*.

Lager, G. L., Armbruster, T., Faber, J. (1987), *Am. Miner. 72*, 756–765.

Lager, G. L., Armbruster, T., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D., Hinks, D. G. (1984), *Am. Miner. 69*, 910–918.

Lager, G. L., Jorgensen, J. D., Rotella, F. J. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 6751–6756.

Lager, G. L., Ross, F. K., Rotella, F. J., Jorgenson, J. D. (1981), *J. Appl. Crystallogr. 14*, 137–139.

Larson, A. C., Von Dreele, R. B. (1986), *GSAS – General Crystal Structure Analysis System, Report No. LA-UR-86-748*. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory.

Lawson, A. C., Conant, J. W., Talcott, C. L., David, M. A., Vaninetti, J., Goldstone, J. A., Williams, A., Roof, R. B., Von Dreele, R. B., Hitterman, R. L., Richardson Jr., J. W., Faber Jr., J. (1990a), *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 13: Barett, C. S. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 403–407.

Lawson, A. C., Severing, A., Ward, J. W., Olsen, C. E., Goldstone, J. A., Williams, A. (1990b), *J. Less Common Met. 158*, 267–274.

Leggatt, R. H., Kamath, M. S. (1981), "Residual stresses in 25 mm thick welded metal COD specimens in the as-welded and locally compressed states", *Weld. Inst. Res. Report, 145/1981*. Cambridge, UK: Welding Institute.

Li, Y.-Y. (1955), *Phys. Rev. 100*, 627–631.

Lovesey, S. W. (1984), *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vols. 1, 2. Oxford: Oxford University Press.

Mackay, A. L. (1957), *Acta Crystallogr. 10*, 543.

Maichle, J. K., Ihringer, J., Prandl, W. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 22–27.

March, A. (1932), *Z. Kristallogr. 81*, 285–297.

Marshall, W., Lovesey, S. W. (1971), *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford: Oxford University Press.

Mitchell, D. P., Powers, P. N. (1936), *Phys. Rev. 50*, 486–487.

Moon, R. M. (1985), *Neutron Scattering in the Nineties, Conference Proceedings, Report IAEA-CN-46, Vienna, 14–18 Jan.* Vienna: International Atomic Energy Agency, pp. 119–134.

Néel, L. (1949), *Ann. Phys. 3*, 137.

Nord, A. G., Ericsson, T. (1982), *Am. Miner. 67*, 826–832.

Nord, A. G., Ericsson, T. (1985), *Am. Miner. 70*, 624–629.

Noyen, I. C., Cohen, J. B. (1986), *Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation*. New York: Springer-Verlag.

Placzek, G. (1952), *Phys. Rev. 86*, 377–388.

Povirk, G. L., Needleman, A., Nutt, S. R. (1990), *Mat. Sci. Eng. A125*, 129.

Povirk, G. L., Stout, M. G., Bourke, M., Goldstone, J. A., Lawson, A. C., Lovato, M., MacEwan, S. R., Nutt, S. R., Needleman, A. (1991), *Scripta Metall. Mater. 25*, 1883–1888.

Rietveld, H. M. (1967), *Acta Crystallogr. 22*, 151–152.

Rietveld, H. M. (1969), *J. Appl. Crystallogr. 2*, 65–71.

Roth, W. L. (1958), *Phys. Rev. 110*, 1333–1341.

Rouse, K. D., Cooper, M. J., York, E. J., Chakera, A. (1970), *Acta Crystallogr. A26*, 682–691.

Sears, V. F. (1986), *Neutron Scattering, Methods of Exper. Phys.*, Vol. 23, Part A, Appendix: Sköld, K., Price, D. L. (Eds.). New York: Academic Press.

Sears, V. F. (1992), *Neutron News 3*, 26–33.

Sabine, T. M. (1985), *Aust. J. Phys. 38*, 507–518.

Sabine, T. M. (1988), *Acta Crystallogr. A44*, 368–373.

Sabine, T. M., Von Dreele, R. B., Jorgensen, J.-E. (1988), *Acta Crystallogr. A44*, 374–379.

Sacerdoti, M., Passaglia, E. (1985), *Bull. de Miner. 108*, 1–8.

Schwinger, J. (1937), *Phys. Rev. 51*, 544–552.

Shull, C. G., Smart, J. S. (1949), *Phys. Rev. 76*, 1256.

Shull, C. G., Strauser, W., Wollan, E. O. (1951a), *Phys. Rev. 83*, 333.

Shull, C. G., Wollan, E. O., Koehler, W. C. (1951b), *Phys. Rev. 84*, 912–921.

Simon, A. (1967), *Z. Anorg. Allg. Chem. 355*, 311.

Smith, D. J., Leggatt, R. H., Webster, G. A., Macgilivray, H. J., Webster, P. J., Mills, G. (1988), *J. Strain Anal. 23*, 201–211.

Squires, G. L. (1978), *Thermal Neutron Scattering*. Cambridge: Cambridge University Press.

Thompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B. (1987), *J. Appl. Crystallogr. 20*, 79–83.

Van Der Sluys, L. S., Eckert, J., Eisenstein, O., Hall, J. H., Huffman, J. C., Jackson, S. A., Koetzle, T.F., Kubas, G. J., Vergamini, P. J., Caulton, K. G. (1990), *J. Am. Chem. Soc. 112*, 4831–4841.

Van Hove, L. (1954a), *Phys. Rev. 95*, 1374–1384.

Van Hove, L. (1954b), *Phys. Rev. 93*, 268–269.

Van Hove, L. (1954c), *Phys. Rev. 95*, 249–262.

Von Dreele, R. B., Cheetham, A. K. (1974), *Proc. Roy. Soc. London A338*, 311–326.

Von Dreele, R. B., Jorgensen, J. D., Windsor, C. G. (1982), *J. Appl. Crystallogr. 15*, 581–589.

Wadsley, A. D. (1961a), *Acta Crystallogr. 14*, 660–664.

Wadsley, A. D. (1961b), *Acta Crystallogr. 14*, 664–670.

Warner, J. K., Cheetham, A. K., Cox, D. E., Von Dreele, R. B. (1992), *J. Am. Chem. Soc. 114*, 6074–6080.

Warren, B. E. (1969), *X-ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley, p. 117.

Watson, R. E., Freeman, A. J. (1961), *Acta Crystallogr. 14*, 27.

Wechsler, B. A., Navrotsky, A. (1984), *J. Solid State Chem. 55*, 165–180.

Wechsler, B. A., Von Dreele, R. B. (1989), *Acta Crystallogr. B45*, 542–549.

Wiles, D. B., Young, R. A. (1981), *J. Appl. Crystallogr. 14*, 149–151.

Williams, A., Kwei, G. H., Von Dreele, R. B., Larson, A. C., Raistrick, I. D., Bish, D. L. (1988), *Phys. Rev. B37*, 7960–7962.

Windsor, C. G. (1981), *Pulsed Neutron Scattering*. New York: Halsted Press.

Withers, P. J., Stobbs, W. M., Pederson, O. B. (1989), *Acta Metall. 37*, 3061.

Worlton, T. G., Jorgenson, J. D., Beyerlein, R. A., Decker, D. L. (1976), *Nucl. Instrum. Meth. 137*, 331–337.

Wright, P. A., Thomas, J. M., Cheetham, A. K., Nowak, A. K. (1985), *Nature 318*, 611–614.

Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908–910.

Young, R. A., Mackie, P. E., Von Dreele, R. B. (1977), *J. Appl. Crystallogr. 10*, 262–269.

Young, R. A., Wiles, D. B. (1982), *J. Appl. Crystallogr. 15*, 430–438.

Zacharaisen, W. H. (1945), *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.
Zacharaisen, W. H. (1967), *Acta Crystallogr. 23*, 558–564.
Zinn, W. H. (1947), *Phys. Rev. 71*, 752–757.

一般阅读资料

Bacon, G. E. (1977), *Neutron Scattering in Chemistry*. London: Butterworths.
Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.
Bish, D. L., Post, J. E. (Eds.) (1989), *Modern Powder Diffraction*. Washington, DC: Mineralogical Society of America.
Cheetham, A. K., Taylor, J. C. (1977), *J. Solid State Chem. 21*, 253–275.
Izyumov, Y. A., Ozerov, R. P. (1970), *Magnetic Neutron Diffraction* (translated from Russian). New York: Plenum Press.
Lovesey, S. W. (1984), *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vols. 1, 2. Oxford: Oxford University Press.
Marshall, W., Lovesey, S. W. (1971), *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford: Oxford University Press.
Noyen, I. C., Cohen, J. B. (1986), *Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation*. New York: Springer.
Squires, G. L. (1978), *Thermal Neutron Scattering*. Cambridge: Cambridge University Press.
Young, R. A. (Ed.) (1993), *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press.

20　X 射线和中子小角散射

Claudine E. Williams

Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE),

Université Paris-Sud, Orsay, France

Roland P. May

Institut Max von Laue-Paul Langevin (ILL), Grenoble, France

André Guinier

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, France

(张晋远　杨奇斌　译)

目录

20.1　引言 ······ 534

20.2　一般原理 ······ 536

20.2.1　小角散射强度和衬度概念 ······ 536

20.2.2　不变量 ······ 538

20.2.3　Porod 极限 ······ 539

20.3　结构参数 ······ 540

20.3.1　孤颗粒系统 ······ 540

20.3.2　随机分布多相系 ······ 541

20.3.3　分形 ······ 542

20.3.4　作为一种漫散物体的高聚物链 ······ 542

20.3.5　交互作用颗粒系 ······ 543

20.4　衬度变换 ······ 544

20.4.1　X 射线的异常散射 ······ 544

20.4.1.1　物理基础 ······ 545

20.4.1.2　异常散射所引起的衬度变化 ······ 546

20.4.1.3　异常 X 射线小角散射实验的设计 ······ 547

20.4.2　在中子小角散射实验中的同位素替代法 ······ 547

20.4.2.1　溶剂(母体)散射密度的变化 ······ 548

20.4.2.2　特定同位素标记法 ······ 549

20.4.2.3　三级同位素替代 ······ 549

20.4.3　中子的磁散射 ······ 550

20.4.3.1　自旋衬度变换 ······ 550

20.5　实验技术 ······ 550

20.5.1　X 射线小角散射 ······ 550

20.5.1.1 X射线光源 …… 550
20.5.1.2 X射线小角散射谱仪 …… 551
20.5.2 中子小角散射 …… 553
20.5.2.1 中子源 …… 553
20.5.2.2 中子小角散射分析仪 …… 553
20.5.2.3 中子和X射线散射特性的比较 …… 554
20.5.2.4 非相干中子散射 …… 555
20.5.3 小角散射的若干实际问题 …… 555
20.5.3.1 样品及其环境 …… 555
20.5.3.2 数据的校正和绝对强度的标定 …… 556
20.5.3.3 探测器灵敏度的校正 …… 557
20.5.3.4 背底的估算 …… 558
20.5.3.5 仪器效应的校正 …… 559
20.5.4 数据的分析和诠释 …… 559
20.5.4.1 颗粒质量测定 …… 559
20.5.4.2 实空间的若干考虑 …… 560
20.5.4.3 模型拟合 …… 560
20.6 小角散射的若干应用 …… 561
20.6.1 高聚物分子链的形态,选择氘化成功 …… 561
20.6.2 二元合金中的相分离;改进时间分辨率 …… 562
20.6.3 通过衬度变换测定偏结构因数 …… 564
20.6.4 承受外约束的样品,剪切作用下的液体 …… 565
20.6.5 通过三角标记法研究复合体颗粒的内部结构 …… 566
20.7 参考文献 …… 568

符号与缩语表

$A(\boldsymbol{q})$	散射振幅
A	样品面积
b_i	原子i的相干散射长度
B_i	原子i的自旋散射长度
c	溶质浓度
d	样品厚度
D	颗粒尺度
$\mathscr{D}$	分形维数
d_0	布拉格间距
$\boldsymbol{e},\boldsymbol{e}_0$	散射及入射方向的单位矢量
$\boldsymbol{I}$	核自旋
$I(q)$	散射强度

$\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_0$	散射及入射方向的散射矢量
M	相对分子质量
N	样品中颗粒数
N_A	阿伏伽德罗常量
$P(\boldsymbol{r})$	Patterson 函数
$p(r)$	粒子对-距离分布函数
$\boldsymbol{q}$	动量转换，$\lvert q \rvert = (4\pi/\lambda)\sin\theta$
Q	Porod 不变量
r	实空间距离
R	球半径
R_G	回转半径
s	中子自旋
T	透射系数
v	偏比体积
V_p	颗粒体积
V	照射样品体积
$\gamma(r)$	相关函数
Γ	剪切梯度
2θ	散射角
λ	波长
ρ	散射长度密度
$d\sigma(q)/d\Omega$	每个颗粒在单位立体角范围内的散射截面
$d\Sigma(q)/d\Omega$	宏观微分散射截面
ϕ	物质所占的体积分数
$\Delta\Omega$	探测元所张的立体角
ASAXS	异常 X 射线小角散射
DCD	双晶衍射仪
FWHM	半高宽
IFT	间接傅里叶变换
SANS	中子小角散射
SAS	小角散射
SAXS	X 射线小角散射
SR	同步辐射
TOF	飞行时间

20.1 引　言

• p. 615 •

第 19 章和第 20 章处理了电磁波(如 X 射线)及粒子波(如中子流)的散射现象。第 2A 卷中的第 4 章描述了 X 射线的产生、探测及衍射现象。本章仅限于在小角范围内的散射，侧重描述它们的特征及各种可能的技术。

由于 X 射线是同原子中的电子发生交互作用，中子与其核交互作用，X 射线小角散射(SAXS)对于电子密度的不均匀性十分敏感，而中子小角散射(SANS)则探测所谓的散射长度密度变化。然而，这两种技术的基本原理是一致的。

一般说来，当一个在 z 方向上传播的单色平面波(由 $\Psi=e^{ikz}$来描述)照射在一个小样品上时，各种强度的散射波向空间的各个方向发射出去。样品的每一点将产生一个形式为 $\Psi=-(b/r)e^{ikr}$的球面对称散射波，这里 r 是样品中各点至测量点的距离。(复数)散射振幅 b 具有一个长度量纲，故在中子散射的情况下，称其为散射长度，而原子核则被看成是一个点源(Bacon，1975)。入射波及在 2θ 角方向的散射波分别用模数为 $2\pi/\lambda$ 的波矢 $\boldsymbol{k}_0$ 及 $\boldsymbol{k}$ 描述，其取向与波前垂直(图 20-1)。我们定义矢量 $\boldsymbol{q}$，使得 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{q}$ 称为散射矢量，它在实验上具有重要的几何意义。对于小的角度 2θ，散射矢量的模为 $2\pi\theta/\lambda$。

所有散射实验的基本定律告诉我们，散射波的振幅 $A(\boldsymbol{q})$是样品中电子(或散射长度)密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$的傅里叶变换。这就意味着，在矢量 $\boldsymbol{q}$ 方向的振幅与 $\rho(\boldsymbol{r})$的傅里叶展开式的某一项相关，即密度调制波同 $\boldsymbol{q}$ 方向垂直，波长 $\Lambda=2\pi/q$。

让我们对某些数量级作些估计：对于一般波长为 0.15nm 散射角 2θ 为 1°的散射面言，调制波长 $\Lambda=\lambda/\theta$ 等于 17.2nm。一般来说，很难测量到散射角小于几分的散射，所以用 X 射线所能探测的调制结构尺寸的上限在 150nm 量级。另一方面，通常用于中子小角散射的冷中子束具有更长的波长，直至 2nm，因而 1000nm 的尺寸是容易测量的。小角散射的重要特征是能得到材料内部不均匀性的结构信息，其尺度在十至数百纳米，而通常的晶体学技术(广角散射)研究的则是原子尺度范围内的结构。譬如说，由 0.1 至 1nm。

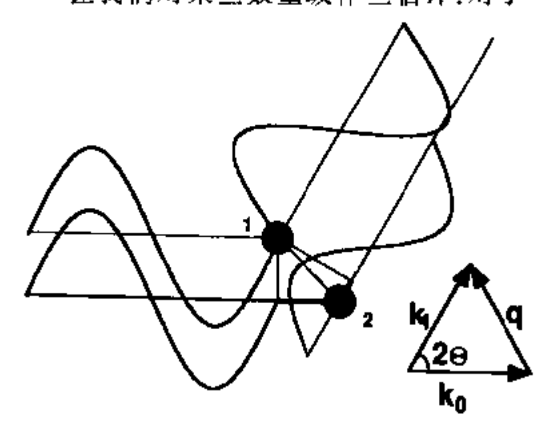


图 20-1　散射几何：用两个平行的正弦波(波矢为 $\boldsymbol{k}_0$)描述的入射平面波照射一个物体。在该物体中有体积相同的两个散射中心 1 和 2，发射出球面波，其振幅比例于它们的散射长度密度 ρ_1 和 ρ_2，由于这两个体积元离波前的不同距离，出射波矢 $\boldsymbol{k}$ 经受不同的相位移。不同振幅和位相的波叠加以后，产生的散射强度取决于散射角 2θ 及动量转移 $\boldsymbol{q}$，假设出射波与入射波有同样能量，即 $|\boldsymbol{k}|=|\boldsymbol{k}_0|$(弹性散射)

在小角和广角散射技术之间有明显的连续性，有理由认为整个角度范围内的全部衍射花样都应被利用，没有哪一部分应截然分开。对于某些系统确实是如此，如脂肪酸盐及蛋白质晶体，出现在小角范围的衍射同样是由于晶体的周期性造成，因为这些晶体的单胞尺寸要比小分子晶体的大得多。但是在很多情况下，小角散射可以从其它的散射花样

中分离出来，这也是本章的目的所在。在对其作详细讨论之前，首先让我们以纯非晶二氧化硅为例说明上述特征。图 20-2 为非晶玻璃和 SiO_2 凝胶在小角和广角范围内的散射花样示意图。这两种样品在广角范围内的 X 射线散射花样几乎看不出有任何差别，因为它们在原子尺度范围内的结构是相同的。然而对 SiO_2 凝胶来说，材料被分散成亚微尺寸的小颗粒，故在小角范围出现强散射，其强度在接近入射线时很大，随着散射角增大而迅速下降，在约大于 3°时小到可忽略不计。分离掉峰值花样就等于忽略原子尺度范围内的电子密度变化，小角散射是由于样品的平均电子密度的调制所产生。从本章将看出，小角散射强度取决于各个颗粒的形状和尺寸而与粒子本身的局部结构是否为晶态或非晶态无关。同样小角散射强度也与颗粒浸在其中的介质的局部结构无关。只要介质的平均电子密度不同于颗粒就会出现小角散射现象。同样的观点对于中子散射也成立。

• p. 616 •

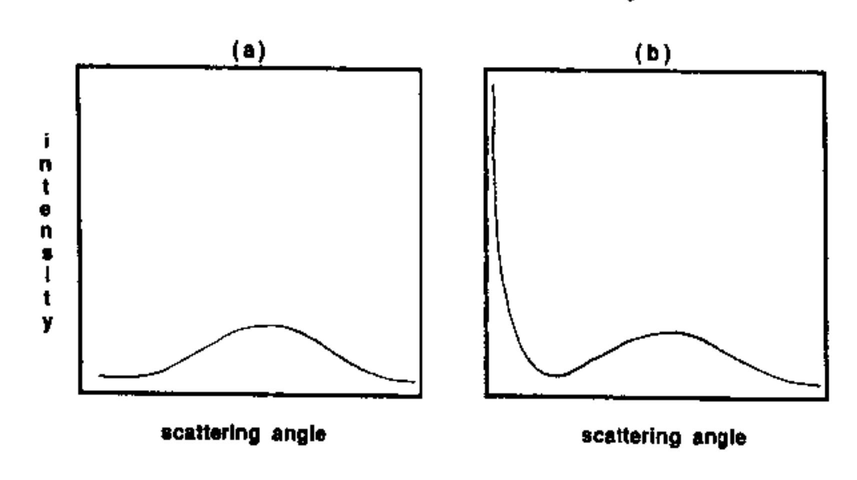


图 20-2 两种不同形式的非晶 SiO_2 的 X 射线散射曲线。(a)玻璃；(b)硅胶

小角散射强度通常都比广角时大，例如，在晶态细粉末中，就单个颗粒而言只有当其中的晶面取向满足布拉格条件时才有衍射，可是不管颗粒取向如何，所有颗粒都对小角散射有贡献。因此，小角散射晕通常是比粉末衍射图更强。

透射电子显微镜的图像分析法也可以表征各种材料中亚微尺度的不均匀性，比较这两种技术是有意义的。其主要差别是，透射电子显微术能提供在实空间中的像，而小角散射则不能。例如，正如前面提到的粉末样品，透射电镜能给出各个颗粒的准确图像，显示出它们的尺寸和形状，而小角散射给出的则是所有颗粒的平均结构信息。虽然很精确，但这一信息通常不足以描画一个复杂物体的细节。但是对一个样品的平均描述也往往正是实验工作者所需要的，例如，催化剂的粒度就是直接用小角散射测量到的平均值来描述，无须对个单颗粒进行具体描述。另外小角散射，特别是中子散射对样品的限制要比透射电子显微镜小得多。因而，大分子溶液或分子集合体能够毫无困难地用小角散射进行研究，这就解释了该技术在生物学研究方面的重要应用价值。

• p. 617 •

因为小角散射研究的距离大于原子间距，样品通常被看成是一个连续介质，用平均密度法和围绕平均密度的起伏来表征。因而，散射被看成由具有某种散射密度的散射体所引起，这种散射体所被浸在另一种密度的介质之中。散射线形包含了颗粒尺寸及它们间的交

互作用信息，因而，小角散射技术是适用于研究各种不同类型的样品，从有分离相的合金、玻璃体到高聚物、胶体及蛋白质。

本章将首先给出小角散射的一般原理，主要强调公式的应用而不是详细的推导.有关推证可查阅所引参考文献。然后就 X 射线和中子小角散射谱仪及其实验技术作简要论述，最后给出一些范例以说明这项技术在各领域中的应用。

20.2 一般原理

小角散射测量的是散射密度的空间关系，是测量时间范围内的平均结果。所有现象被认为是弹性的，即假定入射和散射光于/中子有相同的能量。对于 X 射线，因为能量转移同入射光子的能量($\approx$10keV)比起来是很小的，非弹性效应小到很难测量。另一方面，中子的能量与固体中的激发能量有同样的量级($\approx$10keV)，故非弹性效应可能是很大的。然而，在小角范围内较小，本书将不予处理。

散射既可以是相干的，也可以是非相干的。对于相干散射，来自不同原子的散射光于(或中子)相互干涉，提供原子的空间分布信息。而非相干散射产生背底信号，我们假设已经被校正。值得庆幸的是，X 射线的非相干散射的主要来源——康普顿散射在我们感兴趣的角范围内是可忽略的。对于中子散射，情况则更复杂，因为非相干散射强度比相干散射要强得多。这是由于样品中的元素的同位素分布引起非相干散射，但主要还是起因于中子之间的交互作用，它取决于自旋取向(自旋非相干散射)。关于非相干散射的校正以及中子非相干散射的应用将在本章后半部分加以讨论。

· p. 618 ·

20.2.1 小角散射强度和衬度概念

正如在引言中简要介绍过的，位于点 $\boldsymbol{r}$ 的一个原于所产生的波矢量为 $\boldsymbol{q}$ 的散射波为 $e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}$，其中 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$(图 20-1)。因为我们处理的是弹性散射，假设散射角是 2θ，波长为 λ，$k=k_0=|\boldsymbol{k}|=2\pi/\lambda$，则

$$q = |\boldsymbol{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{20-1}$$

注意，在不同文献中用不同的符号表示同一个散射矢量：$\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{h}$，$\boldsymbol{Q}$，2π，s 具有同样的意义。

在 $\boldsymbol{q}$ 方向总的振幅是样品中所有原子所产生的散射波之和。因为小角散射处理的范围比原子间距要大得多，要分开各个原子对散射的贡献是不可能的，故对于分布不连续的原子的散射效应和可以用一个积分来取代，只要引入一散射密度函数 $\rho(\boldsymbol{r}) = (\Sigma b_i/V_{res})$，其中散射振幅 b_i 要在尺寸可以分辨的体积元 V_{res} 上求和，因此总体散射振幅是 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的三维傅里叶变换。

$$A(\boldsymbol{q}) = \iiint \rho(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \tag{20-2}$$

散射强度为 $A(q)$ 与其共轭复数的乘积：

$$\begin{aligned} I(q) &= |A(\boldsymbol{q})|^2 = A(\boldsymbol{q})A^*(\boldsymbol{q}) \\ &= \iiint d\boldsymbol{r}_1 \iiint \rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)} d\boldsymbol{r}_2 \end{aligned}$$

$$= V\iiint P(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{20-3}$$

其中

$$P(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\iiint \rho(\boldsymbol{r}_0)\rho(\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}_0$$
$$= \langle \rho(\boldsymbol{r}_0)\rho(\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r}) \rangle \tag{20-4}$$

$P(\boldsymbol{r})$是自相关函数(晶体学中的 Paterson 函数),它表达了在总的照射体积 V 内相距为 $\boldsymbol{r}$ 的两点密度相关性的平均值,故与散射物体的结构有关。

为了使公式简化,我们假设样品在照射体积范围内是各向同性的,而且没有长程有序。在这种情况下,$P(\boldsymbol{r})$仅依赖于两点间的距离,对于大的距离其值为平均散射密度的平方,即 $P_\infty(\boldsymbol{r})=\bar{\rho}^2$。必须强调的是这些假设对于所有小角散射有意义的样品显然是不正确的。例如,有一定取向的薄片相不是各向同性的,而液体和胶体晶体则常常显示出长程序。但是,在这些情况下,散射强度仍然可以计算,它们的计算公式在专业教科书中可以找到。

为了使我们对需要作小角散射的样品类型有一个直观的概念,并且对于相关函数的意义有所了解,首先考虑孤立颗粒的散射,这些颗粒有恒定的散射密度 ρ_1 被分散在有固定密度的 ρ_2 的基体或溶剂中(图 20-3 上部)。由于基体的体积部分大大地大于颗粒部分,故样品的平均密度 $\bar{\rho}\approx\rho_2$,一个重要的量是 $\Delta\rho=\rho_1-\rho_2$。如果用 $\rho_1-\bar{\rho}$ 代替 $\Delta\rho$,则在 $I(q)$ 的表达式中,当 $q=0$ 时仅就包含一个 δ 函数,即散射沿透射束方向,这对于散射强度的测量是无关紧要的,因为它将落在入射线的挡板吸收阱中。这就意味着,颗粒的散射密度是相对于参考介质或溶剂的;$\Delta\rho$ 被称之为颗粒的"衬度",它既可取负值,也可取正值。

• p. 619 •

一般来说,样品并不一定是颗粒状的,它们可以被看成由一个界面分开的两种介质 1 和 2 所组成;ρ_1,ρ_2 和 ϕ_1,ϕ_2 分别表示它们的散射密度和体积分数,故样品的平均散射密度为 $\bar{\rho}=\rho_1\phi_1+\rho_2\phi_2$,而 $\phi_1+\phi_2=1$(图 20-3 下部)。设 η_1 及 η_2 分别为样品中每一点的散射密度相对于平均密度的起伏,则有

$$\eta_1 = \rho_1 - \bar{\rho} = \phi_2(\rho_1 - \rho_2) \tag{20-5}$$

或

$$\eta_2 = \rho_2 - \bar{\rho} = -\phi_1(\rho_1 - \rho_2) \tag{20-6}$$

如果我们用 $\gamma(\boldsymbol{r})$表示相距为 $\boldsymbol{r}$(Debye,1915)的两点的密度起伏相关函数,其形式为:

$$\gamma(\boldsymbol{r}) = \langle \eta(\boldsymbol{r}_0)\cdot\eta(\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r}) \rangle = P(\boldsymbol{r}) - \bar{\rho}^2 \tag{20-7}$$

这一函数是德拜及 Bueche(1949)首先引入的。

对散射强度(20-3 式)取经典形式,有

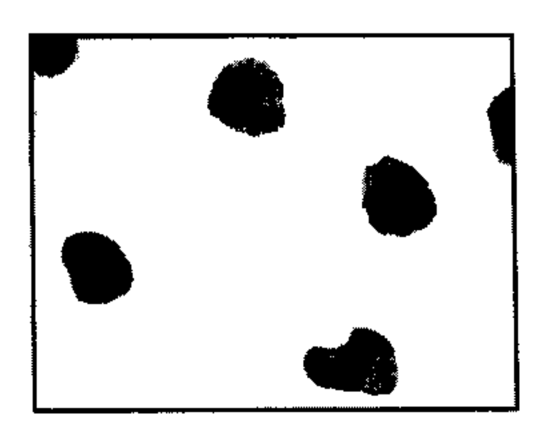
$$\frac{I(q)}{V} = \iiint \gamma(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{20-8}$$

我们进一步假设是球对称的,则有

$$\frac{I(q)}{V} = 4\pi\int_0^\infty \gamma(r)\frac{\sin(qr)}{(qr)}r^2\mathrm{d}r \tag{20-9}$$

正如已经指出过的,用 $\gamma(r)$来代替 $P(r)$等于包括了一个无限大的、完全均匀的介质的散射,这个散射是沿着透射束方向,从实验上是无法测得的。

相关函数可通过散射强度的傅里叶变换求得,即



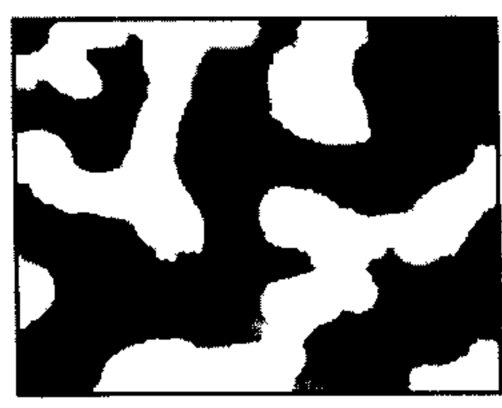


图 20-3 小角度散射所研究的典型样品的二维显示：(上)散射密度为 ρ_1 的孤立颗粒嵌镶在散射密度为 ρ_2 的基体中，(下)两种呈随机分布的散射密度分别为 ρ_1 及 ρ_2 的介质。在上述两图中特征尺寸为十至数百埃量级

$$\gamma(r)=\frac{I}{2\pi^2V}\int_0^\infty\frac{\sin(qr)}{(qr)}I(q)q^2\mathrm{d}q \tag{20-10}$$

这个公式的直接应用，虽然在数学上是可行的，但并不总是那么简单，因为实验所能达到的 q 值范围是受限制的。扩展 q 值范围，对于X射线来讲多半是需要在低角度一端，而对于中子则是在高角度一端，在入射线的准直及检测方法方面都要满足严格的实验条件(见20.5.1节)。

• p. 620 •

20.2.2 不变量

为了了解相关函数在更深层次的物理意义，我们假定在前面的二维图像(图20-3)上随机地丢一根长度为 r 的棒，然后统计有多少次两端都落在介质1中，多少次都落在介质2中，多少次一端在介质1中另一端在介质2中。假如两种介质是完全随机分布，则距离为 r 的两点是不相关的，几率是比例于每一相的体积分数，即

$$P_{11}=\phi_1^2,P_{22}=\phi_2^2,$$
$$P_{12}=P_{21}=\phi_1\phi_2 \tag{20-11}$$

假如两种介质的分布有一定的相关性，则可以通过一个函数 $\gamma_0(r)$ 来表达对上述几率的偏离，以致于

$$P_{11}(r)=\phi_1^2+\gamma_0(r)\phi_1\phi_2 \tag{20-12}$$
$$P_{22}(r)=\phi_2^2+\gamma_0(r)\phi_1\phi_2$$
$$P_{12}(r)=P_{21}(r)=\phi_1\phi_2(1-\gamma_0(r))$$

与两种介质呈随机分布时相比：如果 $\gamma_0(r)>0$，则相距为 r 的点落入同种相区的几率更大；如果 $\gamma_0(r)<0$，落入不同相区的几率更大；如果 $\gamma_0(r)=1$，两点肯定处于同种相区。相关函数可表示为

$$\gamma(r)=\phi_1\phi_2(\rho_1-\rho_2)^2\gamma_0(r) \tag{20-13}$$

显然，对于 $r=0$，两端将落在同一区域，也就是 $\gamma_0(0)=1$；在(20-10)式中令 $r=0$，得出一个将散射强度和样品的限定参数相联系的关系式

$$2\pi^2\phi_1\phi_2(\rho_1-\rho_2)^2=\frac{1}{V}\int_0^\infty q^2I(q)\mathrm{d}q=Q \tag{20-14}$$

这个量被称为不变量 Q，因为它与样品的几何形状或拓扑结构无关。事实上，在一个密度为 ρ_2 的基体中分布着密度为 ρ_1 的尺寸相等的球的散射花样完全不同于呈双连续分布的

ρ_1、ρ_2 两种介质的散射，但是只要它们的 ρ_1、ρ_2 及 ϕ_1，ϕ_2 相同，则两种样品有相同的 Q 值。

(20-14)式的重要性在于它将涉及样品的成分的量与散射强度联系起来。例如，假如样品的相与相之间衬度能够计算出来，根据不变量就能估算样品中的总散射体积，并顺次同结构模型相比较。

不变量可以用来作为诠释散射数据时的判据。两种计算值之间的差异不仅可以由于错误的模型所引起，也可能是由于两种介质近似的不正确或不适当的实验条件所造成。事实上，Q 值的精确测量是要求有足够 q 值范围内的数据，即包括表征样品结构的所有散射范围。假如散射颗粒非常大，大多数散射集中在很小的角度范围内，以致于实验装置无法达到，特别是用 X 射线时，不变量就很难计算。另一方面，对于中子，人们并不总是能测得足够大 q 值下的散射数据，因为无法达到统计学上足够的计数要求。在此，再一次强调选择适当实验条件的重要性。

测量散射不变量随时间的演变在研究相变时很有意义，例如研究聚合物在低于熔点时的结晶。假如知道已结晶物质的量随时间的变化，我们就可以用它来验证理论模型(Elsner 等，1985)。不变量的准确理解对于其确切成分已知的物质，如胶体及表面活性剂，是非常有意义的。例如，随着短链酒精的加入，胶粒的破裂能够清楚地通过不变量的测定而证实(Hayter，1985)。

• p. 621 •

20.2.3 Porod 极限

让我们看一下 r 比样品中的某一典型长度 D 小得多时的相关性，即 $r \ll D$。正如前面所谈到的丢棒子的事，下落时，大多次数棒子将落在同一相上，只有横跨界面的那些才有一个非零的 $\Delta\rho$ 权重，将对大的 q's$(q \gg D^{-1})$值的散射强度有所贡献。因此大角度范围的散射应反映界面结构。

对一个无限明锐的界面的精确计算(Porod，1951；Porod，1982)表明单位体积的表面积 $\mathscr{A}=S/V$ 与散射强度的关系如下

$$\mathscr{A} = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V}\lim_{q\to\infty} q^4 I(q) = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V}K \tag{20-15}$$

其中 K 通常地称之为 Porod 极限。用不变量 Q 去消除标度常数时得

$$\mathscr{A} = \pi\phi(1-\phi)\frac{K}{Q} \tag{20-16}$$

在 $I(q)\cdot q^4 \sim q$ 的关系图("Porod 图")上于有效的大角度区域，用一根平行于 q 坐标轴的水平线去拟合 $I(q)\cdot q^4$ 将得到一个与内表面积成正比的常数。对于数据中包含了一个恒定背底的散射取 $I(q)\cdot q^4$ 相对于 q^4 的作图是有益的，这时将得到一条直线，恒定背景包含在一条直线的斜率之中，从它在零点的截距也可得出内表面积。残留的恒定背底可以用来对估算的背底稍作校正，从而改善数据质量。对于尺寸相同的颗粒系，一个颗粒的表面积可以由整体颗粒的表面积来推导出。如此测量的表面积的数值依赖于具有好统计性的散射曲线所能达到的最大 q 值，也依赖于背底的大小。对于中子小角散射，非相干散射所导致的背底水平相对于相干信号是如此之大，以致于散射曲线的尾部无法依照表面积来解释。

Porod 定律适用于所有可以视为有明锐界面的情况。但当距离小于界面厚度 r_0 时，显然这一假说不成立。因而在 $q \approx r_0^{-1}$ 时，Porod 定律将偏离 q^{-4} 的关系。对于一个漫散的界面，散射密度将由一相至另一相逐渐地变化，大角度的散射强度将由理想明锐的分布图与各种平滑函数的卷积来计算(Ruland，1971；Koberstein 等，1980)。对于 S 形梯度模型，Porod 定律的相关因子取 $\exp(-\sigma^2 q^2)$ 的形式，其中 σ 是标准偏差。原则上，关于界面厚度的信息能够在 Porod 区域得到。然而从实验上来说那个区域的散射强度是很弱的，观察到的强度同 q 关系在很大程度上依赖于精确的背底扣除，以致于有时甚至很难推导出界面的表面积。同 Porod 定律的偏离最好从 Porod 图上去观察。

正如不变量 Q 一样，Porod 定律的正确性是与样品的几何形状及拓扑结构无关的。

在倒易空间里 Porod 定律的精细的推导，可参看 Auvray 和 Auroy(1991)的文章，这里对表面的曲率及粗糙度的影响也作了讨论(见 20.3.3 节)。

20.3 结构参数

由不变量 Q 及 Porod 极限的测量能够得到有价值的信息，但是正如前面所指出的，这些量与样品中两种介质的几何形状是无关的，因而不能用来描述结构。幸好某些结构参数能够直接地由散射强度的线形而得到。首先我们将用孤立的颗粒来说明这一点，然后考虑它们的交互作用。最后，我们将叙述如何用散射强度来揭示样品的分形行为。

20.3.1 孤颗粒系统

对于一种简单、有确定形状的颗粒系，且在基体中的分布十分稀薄，以致于它们之间无相互作用，则散射强度的角分布可以被计算出来。例如，对于半径为 R 的均匀球体有：

$$I(q) = I_0\left[3\frac{\sin(qR) - (qR)\cos(qR)}{(qR)^3}\right]^2 \tag{20-17}$$

式中，I_0 包含了与几何无关的项。$I(q)$ 有一系列的零值，它们对应于 $qR=4.493, 7.725$ 等等。

对于一个无限细长为 L 的圆柱体有

$$I(q) = I_0\left[\frac{2\int_0^{qL}\mathrm{d}t\,\frac{\sin t}{t}}{qL} \quad \frac{4\sin\left(\frac{qL}{2}\right)}{q^2L^2}\right] \tag{20-18}$$

显然，从这两个例子中可以看出散射线形是强烈地依赖于颗粒的形状与尺寸的。然而 Guinier(1938)指出，在很小的角度，散射矢量的倒数远远大于颗粒的尺寸，散射强度的角分布是颗粒尺寸的普适函数。

的确，对于随机取向的任何形状的颗粒，就像是在力学中所定义的那样，可以用它的回转半径 R_G 来描述：

$$R_G^2 = \frac{\sum_i b_i d_i^2}{\sum_i b_i} \tag{20-19}$$

式中，b_i 是原子 i 的相干散射长度，d_i 是质元 b_i 离"重心"的距离，在 $qR_G \ll 1$ 的角度范围内的散射强度，由下式(Guinier，1938；Guinier and Fournet，1955)来描述：

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \tag{20-20}$$

因此，当 Guinier 定律适用时，$\ln I(q)$ 相对于 q^2 的图将是直线，R_G^2 由直线的斜率而得到。对于已知形状，可以求出 R_G 与尺寸参数的关系；对于球，$R=(5/3)^{1/2}R_G$。假如知道散射的绝对强度，I_0 将与颗粒的相对分子量 M_r 有关。

· p. 623 ·

50 年来，Guinier 定律在冶金、生物及其它领域中测定颗粒尺寸有重要意义。然而，必须记住，它的适用性依赖于满足某些近似条件(遗憾的是，当 Guinier 定律明显不适用时，其结果也发表在文献中)。

首先，只有当 $qR_G \ll 1$ 时，Guinier 定律才是严格适用的，这就要求在极小的角度下收集到高质量的散射数据。另外，在由多种粒度组成的颗粒系中，Guinier 图为曲线，其线性部分从 $qR_G^0 \ll 1$ 开始，这里的 R_G^0 是最大颗粒的回转半径。其斜率给出的平均回转半径，主要由大颗粒所决定。一般来说，对于 $q > 1/R_G^0$ 的区域，有意义的 R_G 不能得到。

最后，颗粒间必须无相互作用，如果样品是不能够被稀释的，那么这个条件也就很难满足。假如样品是可稀释的，弱交互作用效应能通过将诸个实验的 R_G 值外推至零浓度而消除。

有一点值得强调的是，材料科学方面很少处理具有均匀尺寸和形状的颗粒，散射强度是所有散射元的统计平均。尺寸和形态的离散模型必须被假设，即使这样，鉴别两种不同的模型往往是不可能的，例如，具有多种粒度的球形颗粒系与只有一种粒度的椭球颗粒系给出的散射几乎是一样的(Glatter，1991)。进一步的模糊可能是来自实验分辨率。有许多方法被用来校正仪器的畸变及多种粒度效应，后者将在稍后详细讨论。

20.3.2 随机分布多相系

对于像图 20-3 上部所描绘的系统，$\gamma(r)$的诠释并不总是清晰的。不放弃明锐相界的假设，Debye 和 Bueche(1949)提出一个由相关长度 a 所表征的指数衰减函数来描述空间相关性，即

$$\gamma(r) = e^{-r/a} \tag{20-21}$$

散射强度随着 q 的增大而下降

$$I(q) \propto \frac{1}{(1+q^2a^2)^2} \tag{20-22}$$

在一个 $I(q)^{-1/2} \sim q^2$ 的图上，斜率与截距之比给出相关长度 a。

实际上这个模型首先被引入时是用来解释在玻璃中可见光的散射是如何由微米尺度的不均匀性所引起的，然后它被移植来解释非常地细小分散的 Al_2O_3 一类的氧化物粉末对 X 射线的散射现象。这就说明了散射技术的概念是一致的，不管是可见光，X 射线，还是中子(Debye 和 Bueche，1949)。

为了给相关长度 a 一个更深刻的物理意义，Kratky(1966)引入了弦长 l 的概念，对于经过系统所画的任何线，它度量的是在每一相中的长度(另见 Porod，1948)。假如平均长

度分别是 l_1 和 l_2，则有

$$l_1 = \frac{a}{\phi_1} \qquad l_2 = \frac{a}{\phi_2} \tag{20-23}$$

Tchoubar(1991)详细讨论了借助于弦长分布函数对多相样品散射数据的分析。

• p. 624 •

注意：Debye-Bueche 表达式的大角极限同 Porod 关系式有所不同，因为一种指数衰减模型不适用于描述明锐相界。

20.3.3 分形

分形是以自相似性为其特征，即它们的结构在一定的空间范围内与观察长度无关。假如要测量在体积 R^3 中物质的质量 M，它和长度的关系是 $M(R)=$常数 $\cdot R^{\mathscr{D}}$，其中 $\mathscr{D}$ 为分形维数，它小于在实空间内的维数 d(对于绝对均匀的介质 $d=\mathscr{D}$)。在分形中质量密度随 $R^{\mathscr{D}-d}$而变，通过傅里叶变换，我们得出一个很简单的散射定律：

$$I(q) = \text{const} \cdot q^{-\mathscr{D}} \tag{20-24}$$

对于一个理想的分形，在整个角度范围内它都是正确的。

方程(20-24)提供了一个测量分形维数的方便方法，在 $I(q)$相对于 q 的双对数图中拟合实验点的直线的斜率将产生 $\mathscr{D}$ 值。在小于 1000Å 的范围内，小角散射是表征分形物体的最适当的技术。

虽然在数学上，分形在所有的长度范围服从自相似性，但在实际上，当人们观察尺寸为 r_0 的单个散射体(例如在聚集过程中的单个颗粒)时，以及当过程停止后对于某种大尺寸为 ξ 的团粒，这种自相似性就遭到破坏。在小角散射实验中，分形行为在 $\xi^{-1}<q<r_0$ 范围内是成立的。在推求分形维数之前，应找出服从指数散射定律的散射区间。对于分形介质散射的精确表达式可以从许多评论文章中得到，如 Schmidt(1991)，Teixeira(1988)；Martin 和 Hurd(1987)。

一个物体可以用它的表面的分形来表征，这种表面具有自相似性。煤、褐煤及多孔岩石就是这种例子。对于分形表面，更一般地说对于粗糙表面，其面积依赖于观察的范围，即 q^{-1}。显然，存在与 Porod 定律的类似性；假如 $\mathscr{D}_S$ 是分形表面的维数($2\leqslant\mathscr{D}_S\leqslant3$)，那么散射定律成为(Bale and Schmidt，1984)

$$I(q) \propto q^{-(6-\mathscr{D}_S)} \tag{20-25}$$

因而指数定律的指数是在 3－4 之间，实验上的准确测定有时是困难的。Sinha 等(1988)给出了粗糙表面散射的完整描述。

概括起来，对于中等 q 值范围，散射强度的衰减同 q^x成比例，并与结构的维数有关。线结构时 $x=-1$，片结构时 $x=-2$，具有光滑界面的致密结构 $x=-4$；团块分形的指数在 1－3之间，表面分形的指数在 3－4 之间。

20.3.4 作为一种漫散物体的高聚物链

小角散射对于分析漫散性物体的空间相关性也是一种强有力的技术，如高聚物链和溶液中的大分子。高聚物是由大量的($N\approx10^5-10^6$)基元分子或单体组成，以共价键的形式联结起来或沉浸在溶剂中(图 20-4)。每一个单体可以被看作一个基本散射单元。一个

理想的链的构形是随机地走向，但是链是连续可动的，以致于一散射测量实验所看到的是所有可能构形的平均。平均回转半径为 $R_G^2 = Na^2/6$，这里 a 是单体的长度（Flory，1969）。必须强调的是，构成高分子的体积具有 $N^{3/2}a^3$ 量级，其中包含着更多的溶剂分子（单体的总体积为 Na^3）。高聚物是漫散的、稀疏的、无明锐界面的物体，显然与我们以前一直在处理的颗粒不一样。尽管如此，有意义的结构特征还是能够通过 X 射线和中子散射获得。对于更大的长度尺寸，通过光散射得到。

图 20-4 单个高聚物分子链在溶剂中的示意图；光滑的曲线由大量的链合在一起的单体组

德拜（1915）所计算的一个高聚物链的散射强度如下：

$$I_s(q) = I_0 \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right)$$

$$= I_0 \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2} \quad (20\text{-}26)$$

式中，$x = q^2 R_G^2$，r_{ij}是单体 i 和 j 之间的距离。I_0 是高聚物分子量的函数（见 20.5.4.1 节）。

· p. 625 ·

对于 $qR_G \ll 1$，可用 Guinier 公式，另一个 $I(q)$ 的极限的建立是所谓 Zimm 近似（Zimm，1948），即

$$\frac{c}{I(q)} \approx \frac{1}{I_0}\left(1 - \frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (20\text{-}27)$$

将数据以 $cI(q)^{-1}$相对于 q^2 作图，亦可求得回转半径 R_G，其中 c 是聚合物溶质浓度。另外，小角散射在估算大分子的单体-单体相关性方面（des Cloizeaux and Jannink，1987）以及在理解高聚物的统计物理方面（de Gennes，1979）是很有用的。

20.3.5 交互作用颗粒系

假如样品由有交互作用的散射实体构成，那么，观察到的强度既反映了他们的几何参数又反映了各种配对间的交互作用。

对于 N 个相同的，随机取向的，呈中心对称的颗粒系，其散射强度可写成：

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (20\text{-}28)$$

式中，$P(q)$是颗粒的形式因子，它包含着尺寸、形状及内部结构的信息，$S(q)$是系统的结构因子。对于非相关的颗粒 $S(q) \equiv 1$，$I(q)$简单地描述分立的颗粒。对于有相关性的颗粒系，$S(q)$表示有序的类型以及系统中交互作用的所有信息。

· p. 626 ·

如何将 $P(q)$和 $S(q)$的贡献进行分离是小角散射工作中令人头疼的问题，很难圆满地解决。为了说明问题的复杂性，让我们就一个有交互作用的胶粒系统分别地考查合成散射曲线以及形式和结构因子（图 20-5）：可以看出，由 $I(q)$直接推算出颗粒的特征距离或

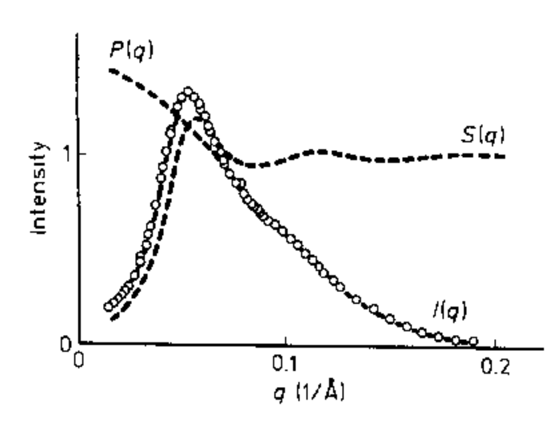


图 20-5 在一个有交互作用的荷电胶粒系统中，由形式因子 $P(q)$ 及结构因子 $S(q)$ 的乘积所产生的实验散射曲线

它们的组织是不可能的，因为在合成散射曲线上既不再能找到 Guinier 定律适用的区域，而 $I(q)$ 的峰位置又相对于 $S(q)$ 的峰有所移动。

在这个意义上讲，要提出一个完全普适的分析方法是很困难的。作为问题的解决办法不得不采用合适的样品的类型。让我们对几种方法进行描述：

①稀释法：假如稀释是可能的，稀释后颗粒仍然是同样的，那么外推至零浓度将产生 $P(q)$。在有限的浓度下，$I(q)$ 除以 $P(q)$ 产生 $S(q)$。

②标记法：假如人们能将每个颗粒标记成一个点，而其余部分的衬度是可以忽略的，则 $S(q)$ 将对散射强度起支配作用。

③假定颗粒的形状和交互作用势，计算散射强度。例如，用具有 Percus-Yevick 对势的硬球模型能够说明某些金属合金中沉淀相的散射。起初，对于一种表面活化剂胶粒系统，Hayter 和 Penfold(1981)所提出的方法是建立在 $S(q)$ 的分析计算及 $P(q)$ 的选择上，而 $S(q)$ 的计算近似取球形颗粒的平均，$P(q)$ 中包含某些参数。在此基础上对 $I(q)$ 进行计算并同实验曲线相比较。不断调整参数直至收敛为止。通过此方法得到的形式及结构因子如图 20-5 所示。

20.4 衬度变换

大多数的学科，如材料科学或生物科学通常处理的为多组分复合体系统，故仅对结构作简单地两相描述是不够的。在这些系统中，小角散射强度是所有组分贡献的总和。因而反映的信息是综合效应。假如人们希望分门别类地对结构进行描述，例如要研究某一种确定组分的空间分布，就需要用一种特殊方法对其进行"染色"，以致于将它对散射的贡献同样品中的其余组分的贡献区分开来。随意改变一种组分的"颜色"而不改变样品的其它任何特征的技术称之为衬度变换技术。在中子散射情况下，采用同位素替代法，在 X 射线散射的情况下采用异常色散法。

· p. 627 ·

20.4.1 X 射线的异常散射

X 射线同原子中的电子交互作用，在大多数情况用一种原子去替代另一种原子，使得样品中电子数发生改变，而不明显地改变样品性质是不可能的。众所周知，当入射 X 射线的能量接近某一元素的吸收限时，该元素的原子散射因数与远离吸收限时相比，将下降好几个电子单位，因而衬度的变化只需通过简单地改变入射 X 射线光子的能量就可以了，无需改变样品的成分。虽然此方法已经知道很久了，也曾在实验室进行过尝试，但是直到同步辐射 X 射线源问世以后才得到迅速发展，因为同步辐射可以在一个很宽的能量范围

内提供高强度的X射线光子。

20.4.1.1 物理基础

当入射辐射的波长接近散射体的某一允许的跃迁能级时，就会发生异常散射，而散射体可以是原子或核子。对X射线来说，当其光子的能量E处在某原子内壳层的吸收限附近时，相干原子散射因数是如下三项之和(James，1965)：

$$f(q,E)=f_0(E)+f'(q,E)+\mathrm{i}f''(q,E) \tag{20-29}$$

式中，第一项为电子的几率密度$\rho(r)$的傅里叶变换，它比例于散射原子中的电子数，在小角散射范围内实际上等于原子序数Z。此项同X射线的能量无关。在常规X射线散射试验中只需考虑进这一项。

式中的第二和第三项通称为异常散射因数，都与入射能量有关；只是在临近每一原子的吸收限才有可观的大小，在通常情况下可以忽略。

在小角散射范围内($qa_B\ll 1$，a_B为玻尔半径)，f随q的变化可以忽略，(20-29)式简化为

$$f(E)=Z+f'(E)+\mathrm{i}f''(E) \tag{20-30}$$

虚部f''比例于吸收截面σ_a，通过Kramers-Kronig色散关系式同实部f'相关

$$f'(\omega)=(2/\pi)\int_0^{\infty}\frac{\omega' f''(\omega')}{(\omega'^2-\omega^2)} \tag{20-31}$$

式中，ω为X射线的频率。

因此，当光子的能量处在吸收限的近临时，f'是负值。Sasaki(1983)已将f'和f''之值列表示出，图20-6为典型示例。最大的变化发生在距吸收限10eV的范围内，其幅度约几个电子单位(对K吸收限)，相应于L和M吸收限其值还要更大一些(Wendin，1980；Cromer and Libermann，1970；Cromer and Libermann，1981)。

鉴于每一元素都有其特定的吸收限，通过变更入射光子的能量使其接近某一元素的K，L或M吸收限就可以改变这种原子在样品的散射强度中所占的比例。X射线异常散射衬度变换技术就是基于这一效应。

• p. 628 •

限于本章的篇幅，不可能详细描述X射线光子同原子交互作用的微观过程。这里仅就一些重要的方面给出些梗概，这对确定试验条件和了解可能的误差来源将是必要的。

首先让我们来考查一下异常散射的起因。假定按经典方法将电子视作在光子电磁场中的一个衰减谐振子，在振子的固有频率处就会发生共振。这时由振子所发射的辐射波的振幅将包含校正项，如(20-30)式所示。

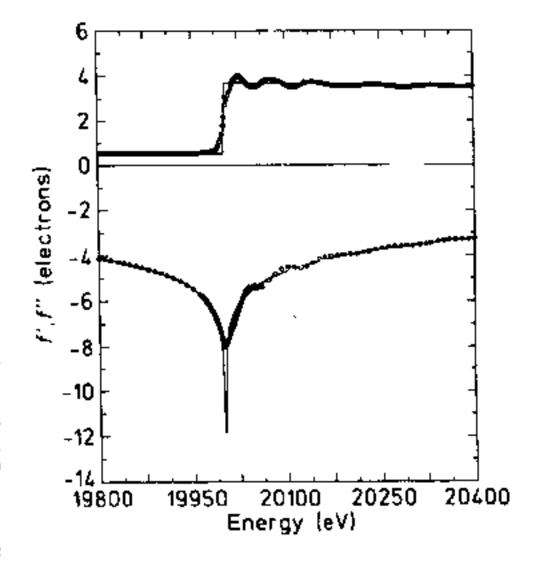


图20-6 在邻近元素的K吸收限时，异常散射因数f'和f''同入射能量的关系，图中为钼的K吸收限(20keV)。实线相应于原子Mo，圆点号相应于$NiMoS_2$之中Mo(蒙J. M. Tonnerre许可)

因此如用共振散射这个词来描述所发生的现象似乎较用异常散射显得更贴切些。

可以通过光子的吸收和再发射所导致的相位移将 f' 和 f'' 同散射联系起来。在发生于吸收限附近的许多发射中，荧光和拉曼非弹性散射颇具重要性，因为它们引起寄生背景，必须对其进行校正或通过合适选择试验条件加以避免。

通常一种原子往往为它种原子所围绕，其吸收限的值将会与自由原子态时略有不同；由于局部环境的差异，吸收限的精细形貌也可能有所变化。因此可能有必要从试验来测定准确的吸收线形，然后通过 Kramers-Kronig 变换来推算出所研究样品的 f' 之精确值。

20.4.1.2　异常散射所引起的衬度变化

如上所述的异常散射效应普遍适应用于所有的散射技术，现在我们仅限于讨论异常小角 X 射线散射（ASAXS）下的情况。

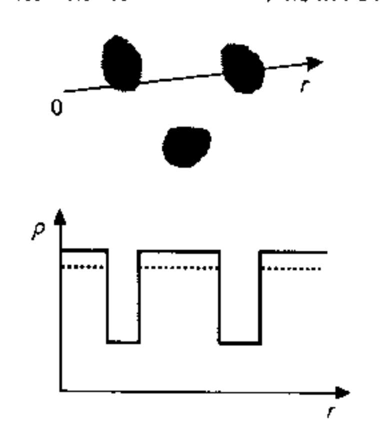


图 20-7　跨越双介质样品某一方向线上电子密度的线形；实线表示入射光子的能量远离吸收限时，虚线相应于光子的能量临近仅含于母体中的某元素的吸收限时。在本例中电子密度于颗粒范围内保持不变，在母体区域有所减小，因此异常效应降低了衬度

为了考虑衬度变化技术应用的可能性，让我们假定一个由两种介质构成的系统，其电子密度线形如图 20-7 所示。散射强度比例于 $(\Delta\rho)^2$，也就是说母体和颗粒之间的衬度的平方。现假定元素 M 仅存在于母体中，当入射光子的能量接近元素 M 的吸收限时，每一相的有效电子密度将有所减小，其减小量比例于元素 M 在该相中的浓度以及相应于这一入射能量时原子散射因素的平方。由于 M 元素在两相中分布之不同，总散射强度可能是增大或减小。将所假定的结构模型同散射强度的变化相比较，即可获得有关元素 M 的分布信息。

• p. 629 •

让我们以一个冶金学方面的实例来说明这一问题。一种 CuTi 合金能够在电解时氢化，直至 40at. %；其 SAXS 花样表现为一宽的散射峰（Goudeau 等，1987）。为了确定该峰的起因和推断氢原子的位置，分别将入射线的能量调至 Cu 和 Ti 的 K 吸收限附近，进行了小角散射试验。结果，当临近 Cu 吸收限（8980eV）时，该峰强度下降 53%。面相应于 Ti 吸收限（4964eV）时，它则提高 28%，且峰的形状保持不变。这些发现立刻排除了散射实体为 H_2 泡的可能性。因为，如果以 H_2 泡形式存在，两类异常原子将只是在母体中，相应于此两临界吸收实验，母体的有效平均电子密度只能是减少，而氢泡的电子密度则不会变化；因此在两试验中的散射峰强度都应较正常散射时减小。如果假定两种原子遍布样品各处，而且散射体的电子密度较母体为低，随着 Ti 原子在母体中的减少面使衬度提高，说明 Ti 是构成散射体的主要元素。将可能的模型同试验结果进行定量的比较，得出氢只能是以 TiH_2 聚集体的形式存在于合金中。

在多相材料中，当对产生 SAXS 信号的实体不甚明了时，如此直接的应用是颇有价值的；关于它在获取偏结构因数方面之更复杂的应用见 20.5 节以及一些在冶金（Epperson

和 Thiyagarajan1988，Simon 和 Lyon，1989）和生物领域（Stuhrmann 1989；Phillips 和 Hodgson，1980）方面的专业性论文。

20.4.1.3 异常 X 射线小角散射实验的设计

现在让我们列出一些要点，在设计 ASAXS 实验时应加以注意：

(i)每一种元素以其相应的 K、L、M 吸收限来表征。在高能侧，可以用作 X 射线散射的能量范围受限于同步射源（例如高能机，扭转磁体等）的特征以及位敏探测器的性能，就目前而论，其实用下限通常为 15keV。在低能侧，由于样品和光路上所有元素的吸收，光束受到很大的衰减，对所有常规实验来说，其实用下限约为 4000eV。这一能量范围相应于 Z 从 20 至 36 元素的 K 吸收限和 Z 从 50 至 82 元素的 L 吸收限。因而，对于在高聚物或生物样品中最常见元素（C，O，H，N）的研究，不能采用异常散射技术。Stuhrmann 等（1989）通过精心设计 SAXS 谱仪已将下限扩展至 S 的吸收限（2 470eV）。这时要采用单晶单色器，超高真空光路系统和很薄的样品。

(ii)鉴于只有在吸收限附近的很窄能域内异常散射效应才是最显著的，因而在任何 ASAXS 实验中，采用高分辨率（$\Delta E/E<10^{-3}$）的单色器是一个必要条件。近来，大多数的同步辐射中心都专门设计研制了特殊设计的谱仪，以满足更多非专业工作者使用这一技术的需要（Dubuisson 等，1986；Haubold 等，1989）。

• p. 630 •

(iii)ASAXS 实验通常在低于吸收限的一侧进行，这时 f' 的值很小且几乎不随能量而变。这就避免了实验上的复杂化，因为当入射光子的能量高于吸收限时，样品吸收严重，这种非弹性过程在各个方向上产生很强的背景，甚至使检测器达到饱和。（注意：直到现在尚没有一种位敏探测器在位置和能量分辨率上能同时满足需要）。虽然愈接近吸收限异常散射效应愈明显，但是由于原光束单色化不够理想所导致的某些荧光以及共振拉曼散射的存在（Sparks，1974），以致在实际上能域还要距吸收限有 5eV 或更大一些的距离。

(iv)在利用异常散射效应进行定量分析时，需要精确知道 f' 和 f'' 的值。对于所有元素已将它们的值列制成表，这对与吸收限相距 10eV 或更远一些的实验来说，一般是够用了。如果要十分靠近吸收限时，应通过同一样品的吸收实验，采用 Kramers-Kronig 关系式计算出相应的 f' 值。

(v)相应于不同的能量，当需要以优于百分之几伏的精度求得绝对散射强度时，则必须较常规进行更多的校正；包括推算不同能量下检测器的效率，精确扣除临近吸收限时非弹性散射背底等。还必须强调在这些实验中样品的吸收测量至关重要。

20.4.2 在中子小角散射实验中的同位素替代法

X 射线的原子散射振幅随元素的原子序数呈线性增加，而中子的相干散射长度（它产生对结构分析必要相干散射）则随元素周期表呈不规则变化（见 Bacon，1975）。总而言之，由于中子是同原子的核发生交互作用，因而同一元素的诸同位素可以有十分不同的散射长度，但它们却有着几乎完全相同的物理化学性能。选择一种同位素来替代该元素的另一同位素并不会对材料的性能带来多大影响，但却能显著改变中子散射强度。人们以不同比例去混合同位素，便可以任意改其平均散射长度。在这方面最突出的例子是氢的两种稳定

同位素：^1H 和 ^2H(氘)；^2H 的相干散射长度为正，其值同有机物质中其它元素的相近，而 ^1H 的相干散射长度则为负值，即对 ^1H 来说，其散射中子相对于其它核子的散射而言有一个180°的相位移。这个在散射衬度上的巨大差异已被用在胶体和高聚物学科(如 Wignall，1987)以及结构分子生物学(如 Timmins 和 Zaccai，1989)的研究中，并处在有可能是重大科技突破的起点。在这些领域中，通过变更母体的平均散射密度来改变其衬度和采用特定的同位素来标记样品的某些部分是同位素替代法的两个相辅相成的方面。

在冶金学上，一些其它的同位素也正在被用来进行类似的研究，例如镍的同位素 ^{62}Ni 也具有负的散射长度，还有银的同位素 ^{107}Ag 和 ^{108}Ag(见 Kostorz，1988 的有关评述)。这样就必须制备一套具有可变同位素含量的样品，如此很有可能会带来一个问题，即材料的最终状态要取决于样品制备的时间。

下面我们将把重点放在复杂多元系的物理化学研究上，而不是在冶金问题方面，唯一的原因是前者为应用微妙的衬度变换技术提供了更多的良机。

· p. 631 ·

20.4.2.1 溶剂(母体)散射密度的变化

对中子散射来说，衬度变换最直接方法莫过于变更母体的散射密度，1975 年，Ibel 和 Stuhrmann 在以前 X 射线晶体学结果的基础上(Bragg 和 Perutz，1952)，X 射线小角散射(Stuhrmann 和 Kirste，1965)和光散射(Benoit 和 Wippler，1960)的研究基础上将这种方法引进了中子小角散射。对于在溶液中的散射"颗粒"来说如可能时以不同比例混合质子化型的"轻"溶剂和氘化型的"重"溶剂(H_2O，乙醇，环乙烷等)即可变更试样的整体衬度。例如对 H_2O 来说，其散射长度密度可从 $-0.562\times10^{10}cm^{-2}$(相应于近乎纯 ^1H_2O 的自然水)到 $6.404\times10^{10}cm^{-2}$(对于纯重水)。

散射长度密度因物质种类的不同而异，亦会由于溶剂是纯质子化或氘化的而有所不同。根据化学成分选取不同的 $^1H/(^1H+^2H)$ 混合比，则可对散射长度密度进行各种匹配。混合比(或相应的绝对散射长度-密度)被称为散射长度-密度匹配点，或不太规范地叫做衬度匹配点。然而，当颗粒分子中包含非共价键氢时，它们将同溶剂中的氢进行交换，其交换量同溶剂中所存在的 ^1H 和 ^2H 的比值成比例，在稀水溶液中主要为溶剂氢。如果有交换现象存在时，将散射-长度密度对溶剂中 $^1H/(^1H+^2H)$ 比值作图，则会呈现出线性增加；因此匹配点的值还要取决于同溶剂的交换。事实上，很多颗粒物质相对于 ^2H_2O 或其它氘化溶剂具有很高的衬度，因而，在低浓度小颗粒的研究中采用中子远远优于 X 射线。

可将散射-长度密度表示成求和的形式

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_F(\mathbf{r}) \qquad (20\text{-}32)$$

式中，ρ_0 为颗粒在零衬度即 $\Delta\rho=0$ 时的平均散射-长度密度，$\rho_F(\mathbf{r})$ 表示围绕这一平均值的起伏。如此，可将 $I(q)$ 写作：

$$I(q) = (\rho_0 - \rho_s)^2 I_c(q) + (\rho_0 - \rho_s) I_{cs}(q) + I_s(q) \qquad (20\text{-}33)$$

散射强度 $I_s(q)$ 项来源于相对零衬度时的起伏。交叉项 $I_{cs}(q)$ 是在最普遍意义上考虑到所有溶剂-交换现象所导致的散射，其中包括束缚到颗粒表面上的水分子同母体水也存在着密度差。这一表达式在数学上是成立的，因为我们可以假定溶剂交换同 $\Delta\rho$ 成比例。$I_c(q)$ 项则来源于散射密度同溶剂无关的那一部分体积(Luzzati 等，1976；以及 Witz，1983)。

该方法是有价值的，因为至少选好三个$^1H/(^1H+^2H)$比值进行测量，即可在任何给定的衬度下来计算散射。具体进行时，可能会遇到^2H-相关聚集效应的限制。

20.4.2.2 特定同位素标记法

尤其在高聚物的研究中，特定同位素标记法已在中子小角散射分析中获得了独特的应用。另外，它主要关系到所研究颗粒内^1H被^2H的取代，而这样一些氢位置（如碳键合的氢位置）不会受到同溶剂原子交换的影响。

这种方法特别使用于研究单一的聚合物链，在这些分子链中除了它们的氢同位素的含量有差别外，其它则完全相同。即使在某些个别情况下系统的热力学特征可能会稍有变化，但在这方面尚找不到能有其它方法来代替中子法（参看 20.6.1 节）。

逆向衬度变换介于母体散射密度变换和特定同位素标记法之间，它是通过改变整个颗粒或颗粒的某些确定组分（如大分子复合体）的氘化度来变更它们相对于溶剂的衬度，而同时保持溶剂的衬度不变。由于对所有样品来说溶剂-交换效应实际上是一致的，同“经典”衬度变换法（Knoll 等，1985）比较起来，可以获得更高的测量精度。

• p. 632 •

20.4.2.3 三级同位素替代

尤其是生物分子往往是由几种特定组分（亚体）构成的复合体，这些亚体是蛋白质、核酸、脂类及糖类等，它们具有相同或不同的化学成分。有时可以通过化学或物理方法将这些组分分离出来，然后再把它们重组在一起去形成原来的复合体。Pavlov 和 Serdyuk (1987)提出了一个巧妙的方法来测定分子复合体内组分的结构，他们的方法是测定来自三种制样的散射曲线。首先将所研究的复合体进行不同水平的同位素替代标记，设其散射长度密度分别为 ρ_1，ρ_2 和 ρ_3，且 ρ_3 介于 ρ_1 和 ρ_2 之间；将第一种颗粒和第二种颗粒相混合构成样品 1，设 δ 为样品 1 中第二种颗粒的相对浓度，散射长度密度为 ρ_3 的颗粒组成样品 2。如果选择 δ 使下列条件

$$\rho_3(\boldsymbol{r}) = (1-\delta)\cdot\rho_1(\boldsymbol{r}) + \delta\cdot\rho_2(\boldsymbol{r}) \tag{20-34}$$

满足，那么将这两个样品的散射进行差减，所得信息就只是来自单组分的贡献。当然，在上述实验中复合体的浓度必须是相同的。另外，来自污染、聚集和颗粒之间的效应也被抑制，只要它们在三样品中是相同的，也就是说同部分氘化状态无关。

在小复合体的情况下，可以通过测定三种颗粒的散射曲线 $I_1(q)$、$I_2(q)$ 和 $I_3(q)$ 随衬度的变化情况来确定 δ；也可以取零度角散射强差 $I_1(0)-I_3(0)$ 和 $I_2(0)-I_3(0)$ 对 δ 作图，两曲线的交点即对应正确的比值 δ_0。

在三级同位素标记法中，最易于采用^1H和^2H作标记：可以视作对所选组分进行系统逆衬度变换的一个特例。当从第一种颗粒和第二种颗粒的混合样品的散射中扣除第三种颗粒的散射后，所得差减曲线就只是来源于组分的核，而复合体的其余部分似乎消失了（在任何衬度下）。Pavlov 等(1991)在带转移核糖核酸(tRNA)的甘露糖苷焦磷酸酶(GDP)的伸长因数的研究中揭示了这种现象。从理论上来说，差减曲线同复合体的其余部分相对于溶剂的衬度无关；但实际上应采用低衬度，像在三角标记时的情况（见 20.6.5 节）。

在生物体系中，经不同程度标记的复合体的亚体成分不变是有保证的，而且这一方法也适用于块状共聚物。

· p. 633 ·

20.4.3 中子的磁散射

中子具有磁矩，因而对样品中的自旋取向敏感(参看 Abragam 等，1982)。特别是当样品中不存在任何其它的衬度时，可以用中子小角散射法检测其中的自旋不均匀分布。虽然当中子束的自旋取向相反时它们的散射曲线会有重大差异，但一般无须将中子束自旋取向。目前正在设计乃至建造几种包括中子偏振和偏振分析的小角散射仪器。

在磁性晶体位错和非晶铁磁体的中子小角散射的研究中，尚未用和很少用中子偏振术(见 Kostorz，1988)。

Janot 和 George(1985)指出：为了分离出磁散射需进行衬度变换来抑制表面粗糙度散射和/或熔体散射；具体做法是将材料的散射-长度密度同相应的重水和轻水或油类混合物相匹配。

20.4.3.1 自旋衬度变换

就"非磁性"物质而论，中子的磁性长期为人们所忽视。Stuhrmann(Knop 等，1986；Stuhrmann 等，1986)所提出的自旋-衬度变换是利用氢原子在其自旋向上和向下时具有不同的散射长度这一特性。一般说来这两种自旋状态是混杂的，对于非定向自旋的氢来说，非偏振中子产生的散射振幅为正常值。然而，如果我们能给定原子(尤其是氢原子)的自旋取向，那么偏振中子同两种不同取向状态的交互作用将对散射振幅提供重要的贡献：

$$A = b + 2B \cdot \boldsymbol{I} \cdot s \tag{20-35}$$

式中，b 为同位素核散射振幅，B 为同自旋相关的散射振幅，s 为中子自旋，$\boldsymbol{I}$ 为核自旋。对于氢，$b=-0.374\times10^{-12}$cm，$B=2.9\times10^{-12}$cm。

采用动态核偏振术在很低的温度(mK 量级)和很强的磁场(数特斯拉)中可使样品的质子偏振，即通过同存在于样品中的顺磁金属-有机化合物的电子自旋形成自旋-自旋耦合，而其电子自旋是经共振微波所偏振过的。显然，上述原理也适用于非生物化学材料。

· p. 634 ·

20.5 实验技术

20.5.1 X 射线小角散射

20.5.1.1 X 射线光源

50 多年来，实验中一直使用封闭式 X 射线管或转动阳极作为 X 射线小角散射实验光源。X 射线管的靶材决定了它的波长，如 Cu 靶的波长为 1.54 Å，而 Mo 靶则为 0.709 Å。通常，这种光源仅限于研究较为一般的散射系统：它的散射强度适中，不均匀体的大小不太大(<100 Å)，并且其结构特征可以由在一定时间内所测得的数据来描述。近来同步辐射(SR)的出现，可以产生强度极高、波长各异的 X 射线束，为应用开辟了新机遇。与上

述光源相比，同步辐射产生的光束光通量可以提高几个数量级，这对非常稀释的或散射能力很弱的样品的研究非常有利。对于普通的散射体来说，用这样一种光源能够缩短测量时间，以致可以实现涉及时间分辨的动态测量。在这种系统中，光束虽很强，但入射到样品上的X射线光子的数量却可以根据需要加以选择，加上精密的准直系统，就为研究较大结构特征（>1000Å）提供了可能性。另外，SR发射的光子能谱很宽，再安装上合适的单色器，从而可以获得各种精确波长的入射X射线，以适应测量不同特征（厚度、组分、合适的q范围）的样品；同时也为某些异常散射提供了合适的手段。

虽然SR为SAXS提供了理想的光源，但是处于前沿的SAXS实验仍在继续发展，显然它的适用性亦有其局限性；而常规实验也往往能解决许多实际问题。这是由于SR光源的某些特性所决定的，因为无论光源产生于弯曲磁体、摇摆体或波纹机（Koch 1983），对光学元件的要求都非常严格，如下面的一些实验装置就限制了SRX射线光源的使用。

• p. 635 •

20.5.1.2 X射线小角散射谱仪

任何一种SAXS装置（图20-8a）都由下面三个主要部分组成：一是单色器或反射镜——能选择合适波长的入射X射线。二是狭缝和聚焦元件——能确定入射到样品上的光束大小和形状。三是探测器——能记录散射的X射线。最近Russell(1991)对不同的情况进行了详细的描述，在这里我们将就此作简要介绍。SAXS谱仪的最终设计主要取决于是把重点放在高强度上还是放在优良的角分辨率和能量分辨率上。对于大多数希望得到高入射光强的应用，采用了双聚焦反射镜/单色器（Rosenbaum and Holmes，1980）。这种双聚焦装置分别在垂直和水平两个方向上将光束进行聚焦。即用一个圆柱形或椭圆柱形弯曲反射镜，在垂直方向上将光束聚焦，典型的反射镜由涂以金或铂的石英制成，它同时还能滤掉那些未被反射镜反射的较短波长的X射线；另有一个弯曲的理想晶体单色器，如一个三角形的锗单晶，将光束聚焦在水平面上，并可以选择所需波长的X光。根据冷却水系统的具体情况，可将单色器置于反射镜前或它的后面。将这种系统用在转动阳极X射线机上，可以得到的光通量约为5×10^7光子/s，而用在SR上则可获得10^{11}光子/s。假定采用针孔准直相机，其光束尺寸一般为$1mm^2$。

如果对分辨率要求很严格，就要采用双晶单色器结合双聚焦反射镜（Koch，1988）。用这种双-双组合可以方便地改变X射线的波长，却不大调动相继光学元件的位置，因为出射光束和入射光束始终保持平行。这种装置非常适用于异常散射实验。

• p. 636 •

用这种聚焦光学系统，可以测定的散射体的尺寸约为10^3Å量级。如果要测定更大的间距，就要采用更长波长的入射X射线。但由于射线穿过样品的透射率是其波长的函数，因此采用更长波长的X射线是不切实际的。Bonse和Hart(1966)提出了解决问题的另一个办法。即采用不聚焦光学系统，单色器是一个多次反射的单晶片，它可以产生一束非常平行的光束入射到样品上；第二块类似的晶体放在样品的后面来分析散射光束。用单点检测器（如闪烁计数器）顺次测量散射强度。这时可以研究的尺寸可达微米级。然而射线经多次反射又不能聚焦，使其强度大为降低，这种情况必须用增加光源亮度来加以补偿。

新近，人们致力于多层膜即人工合成化合物的研究，在这种多层膜中电子密度随深度

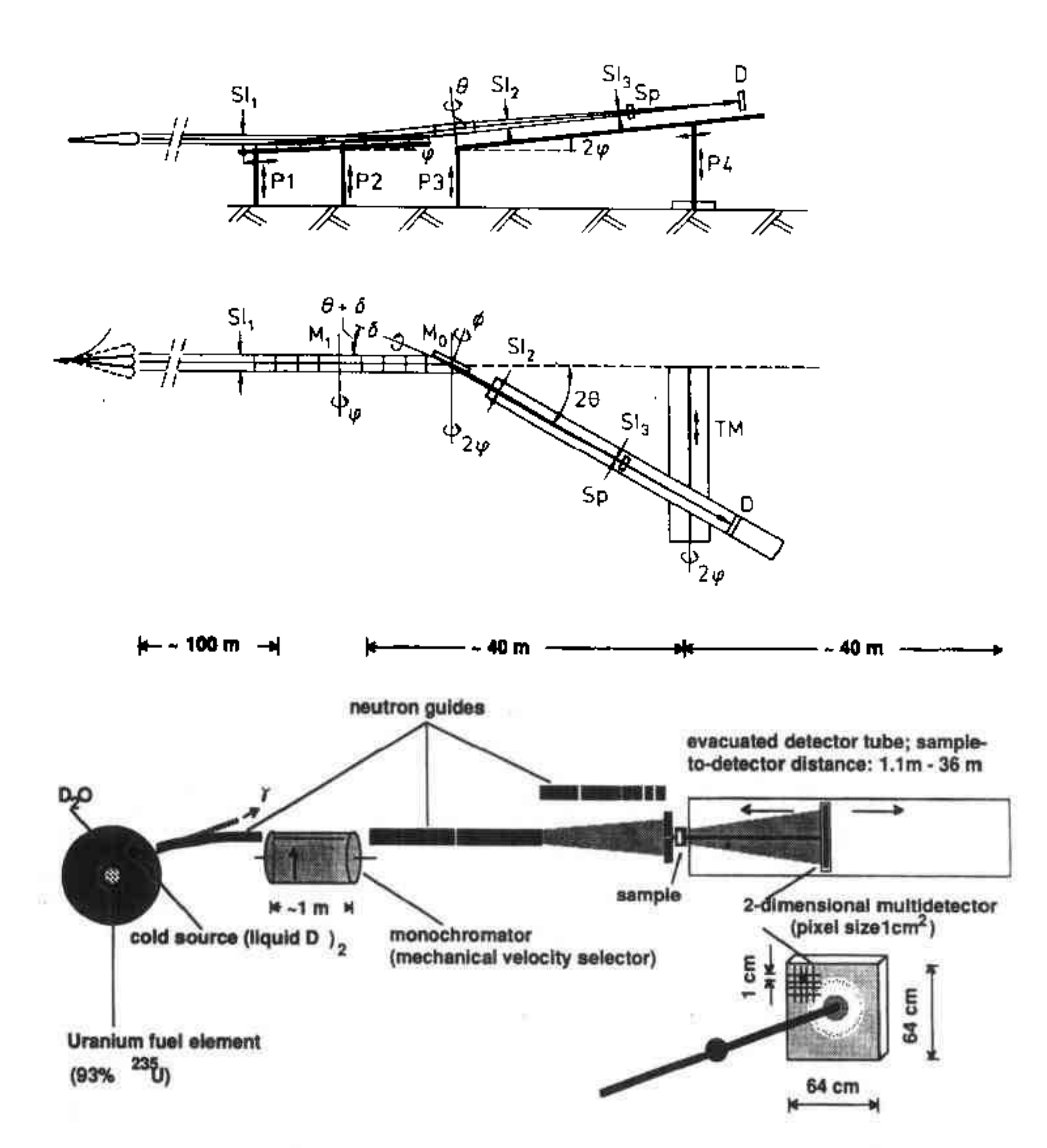


图 20-8 小角散射谱仪示意图，上图为设在德国汉堡 DORIS 的 X11 型反射镜-单色器 X 射线小角散射相机（取自 Holmes，1982）；下图为设在法国格勒诺布尔，Laue-Langevin 研究所的 Dll 中子小角散射仪（取自 Lindner，1992）。注意长度标度的不同

而有周期性的变化。如果这种周期性合适，多层膜就可以反射给定波长的 X 射线。这种多层物也可以被弯曲，以提供一束聚焦的单色 X 射线。这样就可以牺牲波长分辨率来得到高通量的 X 射线。对于一些 SAXS 实验 $\Delta E/E \approx 0.01$ 是适中的，这方面的情况将在应用部分作进一步说明。

根据入射光束的波长及所容许的色散度（对于许多应用为 10^{-3}）来选择单色器，这又取决于单色器上所装晶体的接受角及其镶嵌块跨度。

SAXS 谱仪的另一关键部件是探测器，现在常用的几种探测器并不能满足 SAXS 实验的全部要求。在选择探测器时必须考虑下面的一些参数，即空间和能量分辨率、特征曲线的线性度、几何形状（1D，2D，环状等）、背底噪声、计数率容量及动态范围。对于用同步辐射的实验来说上述因素中最后两点限制了高通量光源的使用，现在人们正致力于研究

有关新类型的探测器。

目前最通用的探测器是充气型的，这种探测器中入射光子与电离气相互作用并产生电子-离子对。在外加电压作用下产生比例于入射光子数的电流。这种充气型的探测器计数率最大不能超过几百 kHz，使它的应用场合受到了限制。光导摄像机和光电二极管系列有较高的背底噪声，固态探测器有较佳的能量分辨率，但其空间分辨率不能满足 SAXS 实验的要求。新近研究的图像板(image plate)具有很高的动态范围和好的空间分辨率，但存储在板上的信息要经过一个较长的工序才能读出，它类似于最原始的探测器——照相胶片。

20.5.2 中子小角散射

20.5.2.1 中子源

中子一般由反应堆中的燃料元素之核裂变产生，再经心部周围的重水进行减速。通常离开反应堆的中子源具有一个热运动速度分布。如果在反应堆内加上所谓冷源(如一个充满液态氘的小容器)，就可以减低中子的平均速度，以获得波长在 4～20Å 的冷中子源，它更适用于中子小角散射。通过导管可以将中子输送，也可改变样品和视在源之间的距离。

在中子小角散射中，通常用两种方法使中子束单色化。一种是采用人造多层单色器，其分辨率 $\Delta\lambda/\lambda\approx5\%-10\%$；另一种是速度选择器，也许用得更多一些，它是一个转鼓在圆周上设置有大量的(约 100 个)螺旋形槽缝，鉴于冷中子的速度较慢，只有速度合适的中子才能通过转鼓，其波长分辨率(半峰高处的宽度同峰值之比)通常介于 5%－40%之间，最常见的情况为 10%和 20%。

· p. 637 ·

在脉冲中子源方面，已经研制出飞行时间(TOF)中子小角散射相机 SANS(如 Hjelm，1988)。所采用的为瞬时集束中子(约 100μs)，这种中子束具有连续波谱，可用高能脉冲中子束撞击钨靶或铀靶来产生，其重复率在 10ms 量级；也可利用机械驱动反射体装置使非临界反应堆在瞬时处于临界状态来发射中子。假定样品对中子的散射是弹性的，那么在特定位置上所接受到的散射中子的波长(因而 q 值)将取决于中子的飞行时间，在不同时间接收到的中子即对应于不同的 q。由于在脉冲束中存在大量的快速中子，特别就 q 的上限而言，TOF SANS 仪器的动态 q 范围是相当大的。鉴于要避免接受相继脉冲的时间重叠，q 的下限则取决于脉冲源的重复周期。如果需要时，可采用斩波器并调定和脉冲的发生同相，每次仅选取第 n 次脉冲，以减低上述重叠现象。而反应堆型 TOF SANS 相机则不存在这一缺点，因为可将其脉冲重复周期调到适合所选定的最大和最小波长。在导致能量增加的冷中子散射方面 TOF SANS 存在的主要问题是中子从富 ^{1}H 的样品中获得能量；这将导致散射背景和弹性散射信号可能会不同时到达探测器，因而归属于不同的 q 值(Hjelm，1988；Ghosh 和 Rennie，1990)。

20.5.2.2 中子小角散射分析仪

对典型的中子束波长而言，低 q 值并不一定意味着小的角度。当散射体的尺度为 D 时，有意义的 q 值的范围可以估算为 $1/D<q<10/D$。假定 $D=100$Å，如用 Cu K_α 射线

(λ=1.54Å),q 上限所对应的散射角 2θ=1.4°;然而如改用波长为 10Å 的中子束,则相应的散射角则为 9.1°。因而,最好不要说是中子小角散射而叫中子低 q 散射。

和同步辐射一样,最常用的中子小角散射装置是"针孔"型的。图 20-8b 示出的 D11 型仪器是一个范例,它建在法国 Grenoble 的 Laue-Langevin 研究所(Ibel,1976;Lindner 等,1992),下面的一些参数就是引自这套设备。为了有足够的强度,原中子束截面一般取得较大(例如 3cm×5cm)。因此,针孔仪器也趋于大型化。目前以 D11 为最大,全长为 80m,不过所有其它一流中子小角散射装置也都是相当庞大的。世界上差不多每个研究性反应堆旁都至少装有一台中子小角散射装置。

在给定距离下所能测量的最小 q 值是刚刚在直射束的像之外:而直射束必须被衰减或者射入几十平方厘米的原光束停止器中被 Cd 板所吸收。q 值越小要求样品至检测器的距离越长。D11 的二维探测器(ILL,Grenoble)具有 64×64 个 $1cm^2$ 的像元。它可以在一个直径为 1.6m 长 40m 并抽了真空的管内移动。因此通过不同的仪器设置,q 值的范围可以从 5×10^{-4}变至 0.5$Å^{-1}$。

装置的几何分辨率由下列因素决定:在样品前面的自由中子飞行路程,中子管的截面或限定入射中子束的孔径截面。可取准直光路的长度大致等于样品至探测器的距离。如此对在探测平面上距直射中子束一定距离上的散射束来说,几何因素和波长因素对 q 分辨率的贡献是相匹配的。为了分辨出散射花样的细节(如具有高对称颗粒的形貌),有时就需要牺牲强度而采用发散度更小的中子束。

采用双晶中子衍射仪(相应于前面所描述的 X 射线仪器)能使 q 值达到小至约 10^{-5} $Å^{-1}$(典型的晶态光散射值)。如此高的波长分辨率导致中子束的强度很低,这就限制了 Bonse-Hart 中子相机的应用,在这种相机中可用狭缝准直系统,但不用二维探测器。

• p. 638 •

最近研制出一种椭圆镜中子小角散射相机。其镜面质量要求极高,表面粗糙度仅为数Å;椭圆镜将来自一个小源(数 mm)的发散中子束聚焦到探测器上,分辨率为 1×1mm 量级。由于直射中子束的像很小,SANS 相机的其它尺寸也可大幅度地减小(Alefeld 等,1989),以致其整体尺寸与同步辐射 X 射线相机差不多。同针孔相机比较,在强度上是否有所增高主要取决于最大样品尺寸。长反射镜相机(例如 20m 长)在束强方面总是优于双晶仪器(Alefeld 等,1989),并且也可达到可见光散射的 q 值范畴。

20.5.2.3 中子和 X 射线散射特性的比较

中子仅以短程核力同原子核相互作用,它在低 q 散射方面的应用与其它中子实验本质上基于相同的原由。这些原由是:

1)中子对样品的同位素成分是灵敏的;

2)中子具有磁矩,因而可以用作样品的磁探针;

3)由于中子同物质的交互作用较弱,因而具有很高的穿透性,可以用来研究厚样品的整体性能;

4)基于类似的原因,可利用中子对物质的强穿透性制作环保样品(像在压力传感器或剪切仪中)。

鉴于热中子和冷中子的动能同固体物质中激发态的能量处在相同量级,这使中子非

弹性散射获得了应用；它对中子小角散射来说则是不重要的，除非在(TOF)SANS情况下(见20.5.2.1节)。

在中子小角散射中波长的选择有很大的余地，例如可选取足够长的波长，使一级布拉格衍射不出现，因而也就抑制了多重布拉格衍射对小角散射的影响。可以将布拉格条件写作：

$$n\lambda/2d_{max}=\sin\theta$$

式中 d_{max} 为晶态样品中之最大面网间距：当 $\lambda>2d_{max}$ 时，上述条件就不可能满足。对于中子小角散射在通常的小散射角域，即使λ很小也不会出现一级布拉格峰。

从冷中子源很易得到长波长(≥10Å)中子束；而长波X射线则需从同步辐射装置获取，如此二者的费用也就相差无几。然而和中子不同，X射线会被物质严重吸收，其吸收系数同 λ^3 成正比。

• p. 639 •

为了获取低 q 值，可使用长波长，亦可选用极小的角度(如用常规X射线源那样)；但前一种方案更易于实施，因为测量时可以远离直射束。用中子可以方便地研究线度高达数千Å的散射体，例如在乳化玻璃中，非晶态 SiO_2 球形颗粒形成了一种密排点阵，其单胞尺寸为几千Å。采用X射线双晶衍射仪(Bonse和Hart，1966)亦可达到很低的 q 值。

20.5.2.4 非相干中子散射

当中子同彼此无固定位相关系的原子核交互作用时就会产生非相干散射。例如当分子包含某一元素的同位素有所不同时，会引起同位素非相干散射。在SANS中最重要的非相干散射来源于质子的自旋非相干散射。事实上只有质子和质子的自旋方向相同时才能形成一种不稳定的中间化合物核(Bacon，1975)。鉴于自旋取向平行和反平行的几率的统计性，而自旋向上和向下时的散射长度大小相近而方向相反，结果对 ^1H 来说导致极大的非相干散射截面，同具有正常大小的负值相干散射截而混在一起。在SANS中，非相干散射组成了背底，尤其在较大的 q 处它可能比相干散射信号更强。另外，非相干散射可以用来标定入射强度和探测器的效率(见20.5.3.2节)。

20.5.3 小角散射的若干实际问题

20.5.3.1 样品及其环境

对采用针孔准直系统的X射线谱仪来说，射在样品上的光束面积一般为1mm×1mm。样品的最佳厚度大致为 $1/\mu$，μ 为样品的线吸收系数，它随样品中元素的原子序数和所用X射线波长的增加而增加；对波长为1.5Å的X射线来说，金属样品的合适厚度为几微米，而高聚物或胶体溶液样品的厚度可达1mm。因此，在此类X射线小角散射实验中散射体积的量级为 $1mm^3$ 或更小。对于弱散射体和低强度射线源，往往有必要增加散射体积，这时可采用半线性准直，将打在样品上的光束扩大到1mm×10mm。这种狭缝准直系统是常规SAXS装置上最常用的，不过需要对所测数据进行准直误差修正。

为了弥补中子束强度的不足，即使在高通量反应堆的条件下，也要求采用较X射线源条件下大得多的样品。一般射在样品上的中子束的尺寸约在25－400mm²，同时样品的

厚度可达10mm，因而辐照体积明显大于采用X射线时。在满足最佳散射条件和提供大样品间往往存在一定的矛盾，由于费用高和/或可以得到的样品（例如标记化合物）量很有限。
• p. 640 •

测量时间无疑取决于样品的尺寸和所研究的系统的特征（颗粒尺寸、衬度、浓度）；也还取决于射线的类型，尤其在给定仪器上所能获得的强度值。就中子散射而言，在D11（ILL，Grenoble）设备上于最佳散射条件下完成测量一个样品的时间约为20min，但对高度稀释（$\leqslant$1mg/ml）的溶液可能需数小时；而在最合适的条件下几分钟也可能足够了。有时为了某些重大问题的研究测试时间可能要以天计。一个实验的成功在很大程度上取决于周密的准备，而失误的弥补往往是很困难的。类似的要点也适于同步辐射实验，不过这时计数时间很少超过1h。在这一领域重点更多地放在缩短计数时间方面，例如说达到毫秒量级，以便对承受外界扰动而正在变化的系统进行分辨时间测量。

在X射线和中子小角散射实验中，样品多置于空气中。为了减少强度损失和寄生散射，主要光程则抽成真空，它同样品之间用低散射材料做成的窗隔开，对于中子窗口为几毫米厚的石英或蓝宝石；对于X射线则用10－100μm的云母，聚酯或kapton膜。液体样品槽窗口所用材料与此相似。

中子散射实验可以使用相当厚（几毫米）的样品容器，如高压槽、低温恒温槽、高温恒温槽和Couette-型剪切仪（Linder 和 Oberthür，1985；Linder 和 Oberthur，1988；见20.6.3）。因此，一些低q散射的新领域：如在梯度应力作用下高聚物动力学研究，处于周期性应力或高压下的样品之分辨时间研究变得更现实了。与X射线不同，即使在低q值下进行研究，中子散射样品可以相当厚。对金属样品来说这一点特别明显，X射线散射样品通常限于用薄的金属箔；而中子散射样品则可厚为1－10mm。采用高能X射线虽可在一定程度上克服对厚度的限制，但却为低q值带来更大的困难。近来，采用高能质子（30keV）同X射线散射相结合来研究高压效应。

20.5.3.2 数据的校正和绝对强度的标定

在进行任何结构分析之前，都必须对原始数据作出校正，以去除所有并非来自样品本身的强度。其中包括寄生散射，即来自样品容器以及在原线束进程中所发生的杂乱散射；来自探测器及其电子线路的背底噪声；以及探测器的灵敏度随散射光子或中子的能量和入射位置而变化的情况。

假定在射线束中安置样品时探测器的第i单元上记录到的强度为$I_S(i)$；而当移去样品（或对液体样品仅留空样品槽时）测得的强度为$I_P(i)$；关掉射线束时测得的强度为$I_E(i)$。如此，I_S为总散射强度，I_P为寄生散射，I_E为电子噪声。测量中保持所有其它测试条件不变。如果将所有测量归一化到相同的计数时间t，则经校正的散射强度可以写成

$$I_c(i) = \{I_S(i) - I_E(i)\} - T\{I_P(i) - I_E(i)\} \qquad (20\text{-}36)$$

式中，T为样品的透过因数。如果所有的探测单元不具有相同的灵敏度，还必须作进一步的校正，这将在下一节中讨论。在对不同的散射强度曲线进行比较之前，要对入射的光子或中子通量进行最后的归一化。为此要在样品前的光程上安置一原射线束监视器。对采用同步辐射来说，这种归一化处理特别重要，因为由储存环射出的X射线光子数随时间而减少。

· p. 641 ·

如果已知入射线的波长,样品至探测器的距离和单个像元的尺寸,很易将检测单元的位置转换成散射角和 q 值。校正的散射曲线即表述出散射强度同 q 值的关系。相继的散射曲线便可直接进行比较。

颗粒分子量的测定,散射密度差的测量或将散射数据同理论模型相比较就需要知道绝对散射强度。换句话说就是要精确测量入射到样品上的中子或光子数。为此多年来已采用过许多方法,每一种方法都有其优缺点,有的适用于 X 射线,有的则更适用于中子。

Wignall 和 Bates(1987)将标定中子小角散射绝对强度的不同方法进行了比较。其中非相干散射法是最通用的。虽然钒的非相干散射截面要比质子小一个数量级,但却是最常选用的。另外对钒样品必须小心维护,避免擦伤,因为这样将会导致额外的散射;还要将其密封起来以避免同氢化合(Wignell 和 Bates,1987)。水也是最常用的定标样品。事实上轻水中的两个质子和一个氧的相干截面叠加使其相干散射长度密度接近于零;而水分子的非相干散射截面则是很高的。因此,由 ^1H_2O 的薄(≤1mm)样品所产生的准各向同性非相干散射来测定样品散射的绝对强度是一种较为理想的方法(Jacrot,1976;Stuhrmann 等,1976),这时样品至探测器的距离不太大(一般不超过 10m)。还应该对 ^1H_2O 非弹性非相干散射所导致的偏离各向同性的行为和探测器的灵敏度随波长的变化进行校正(May 等,1982)。

在 X 射线方面常用的方法是过滤片标定法(Luzzati,1960)。基本做法是用一系列的金属箔将入射线束进行衰减;这些箔的厚度已知,且它们对所用波长射线的衰减系数已经独立地作出了测定。随着过滤片数目的增加相继测出透过射线的强度,取所测强度的自然对数对相应的厚度作图,再外推至零厚度时即可求出入射线的强度。由于经过滤片衰减后将会导致波长分布的变化,所以实验中必须用单色光束。

在 SAXS 中也可以利用气体或液体(水)的散射来进行强度标定。在这类物质中由于热密度的起伏所引起的散射强度直接同该温度下的等温压缩系数和实验压力相关。然而,这种方法需要很长的计数时间。

· p. 642 ·

通过测量已知成分的胶体颗粒悬浊液的散射也可以对原光束进行标定。因为颗粒和溶剂的散射密度以及颗粒浓度已知,所以散射不变量 Q(20-14 式)的测定即可给出入射光束的强度。采用这种方法能以较短的计数时间获得高质量的测试数据。

已经标定的一些二级标样也是很有用的。一般说来,它们呈现出宽漫的散射曲线,其强度分布在特定的实验条件下同所研究的样品相似(以避免由于计数率的不同所引起的对探测器的校正)。二级标样的长期稳定性必须要经过校核。通常这类样品有半晶态高聚物或玻璃态离子键高聚物(Kratky,1963;Schaffer 和 Hendricks,1974;Russell,1983)。

20.5.3.3 探测器灵敏度的校正

如前所述,位敏探测器上的每个单元的灵敏度可能并不相同。为了校正这种空间不均匀性,需要在恒定数目的光子或中子照射下来测定每一部分的灵敏度。在 X 射线小角散射中,一般采用小探测器和短距离,可将一放射源置于样品位置或足够远的地方,以保证对探测器的辐照均匀。当 X 射线束不太合适时,例如说可以采用 ^{55}Fe 放射源,它放射出能

量为 5.9keV 的射线,用于检测器的标定比较方便。另外,还可以利用这样一种类型的样品,它所包含的元素会被入射束激发出强烈的荧光。

对于某些特殊的实验,例如为了增强异常散射效应而选用不同能量的光子,这时必须测定出探测器的灵敏度同射线能量的关系。为此应当选用这样的试样,它的散射同所有相关的入射线束能量无关。

在中子小角散射中,所用样品对中子的散射在各个角度上(至少在透射方向上)应具有相同的几率。最常用的样品仍然是钒或水。如果它们和被研究的样品具有相同的尺寸和厚度,那么几何校正也同时考虑在内。当样品同探测器的距离超过 10m 时,由水所产生的散射强度太弱,不足用来校正在同样条件下所得样品的散射曲线。经验表明,在这种情况下可使用样品同探测器距离较短时所测校准曲线,只要二者的距离不要短到检测器表面同散射波的球面相差太大就可以了。

还应当考虑到所有的检测器都有其分辨时间,当相继入射的中子或光子的时间间隔小于分辨时间,就会发生漏计。因此当对两个计数率相差甚远的样品进行比较时,必须考虑到死时间的校正。

20.5.3.4 背底的估算

在中子小角散射中,样品的散射曲线是相干散射(所要求的)、非相干散射以及电子线路和中子背底噪声的叠加。如果样品中含有大量的质子,非相干散射甚至会占主导地位。一般的作法是利用一种参考样品,它和所测样品具有相同的非相干散射水平,但却没有所研究的不均匀体引起的相干散射,然后通过差减法即可。当能制备溶剂混合物时,在溶液的情况下作起来就特别简单。

• p. 643 •

对于稀释的水溶液,有一种利用样品和参考样品的透射来估算非相干散射背底的方法(May 等,1982)。样品的非相干散射背底 $I_{i,s}$可以估算如下:

$$I_{i,s} = \frac{I_{H_2O} \cdot f_\lambda \cdot (1 - T_s)}{1 - T_{H_2O}} \tag{20-37}$$

式中,I_{H_2O}是来自水样品的散射,T_{H_2O}为其透射率,T_s 是样品的透射率,f_λ 是一个同波长、探测器的灵敏度、溶剂的成分以及样品的厚度有关的因子。取一系列部分氘化的溶剂混合物,将 $I_{i,s}/I_{H_2O}$对$(1-T_s)/(1-T_{H_2O})$作图,从实验上可测定出 f_λ。

鉴于^{1}H 的非相干散射对溶液的宏观散射截面因而对其透射率的贡献占绝对主导地位,所以上述方法是很合理的。这种方法也应当适用于有机溶剂。上述估算的精度受限于透射率测量的精度。如取合理的测量时间,根据目前的仪器水平并考虑到相干截面(通常较小)对溶液总散射截面的贡献,其相对误差几乎不会比 0.005 好多少。如果溶剂和被测样品的透射率相近,可将(20-37)式再改写一下,但因子 f_λ 不可省略。

当颗粒占有较大的体积浓度 ϕ 时,有一个同(20-37)式相似的式子,假定不含颗粒的质子化溶剂盛在相同的槽中,其散射水平为 I_{inc},则

$$I_{i,s} = I_{inc} \cdot \frac{1 - T_{inc}^{1-\phi}}{1 - T_{inc}} \tag{20-38}$$

在该近似式中,颗粒的散射截面被假定为零,即将颗粒视为气泡。

对稀疏等尺寸颗粒系的情况,其散射数据经初始校正后,可将残留的散射背景相当好

地推算出来，方法是借助于间接傅里叶变换法(Glatter，1979)算出间距分布函数，再令间距为零。

在X射线小角散射中，在个别情况下也会出现类似问题，这是发生在当不能通过选择光子的能量来避免样品产生荧光时。在产生异常小角散射时，这种校正更显得特别重要，且在很大程度上取决于所研究的样品，例如在没有荧光效应时已经测量了在大角域内的散射曲线；而当入射线波长不同时，就可能利用已知的弹性散射信号同 q 的关系(例如 $I \propto q^{-4}$)来确定所叠加的背底值。

20.5.3.5 仪器效应的校正

在第1章中所有的理论推导都是基于射线为点源而探测器为无限小的情况。这显然同实际实验不符，一定尺寸的入射源和探测器将导致散射花样的宽化，经典X射线小角散射所用的光源可以被近似地认为是无限长狭缝或窄的矩形光束。因此，所有的测试数据都必须经"消畸变"处理；Glatter(1982)详细讨论了各种消畸变的作法。在典型的同步辐射小角散射实验中，光源为准圆形，一般无须对其进行校正，只是在十分小的角度才用相同的作法来消除畸变。一定尺寸和形状的探测元件有着类似的效应，也能够加以校正。

• p. 644 •

分辨误差以相同的方式对中子小角散射和X射线小角散射发生影响。因为中子小角散射谱仪通常为针孔型准直系统，所以有效中子源尺寸对散射花样的影响较小，甚至二维探测器单元尺寸的影响也不大。唯对中子来说有一个涉及重力效应的校正，不过它只是在个别情况下影响实验数据(Boothroyd，1989)。入射波长分布对中子散射花样的分辨率有很大影响，尤其当散射角较大时。对飞行时间-中子小角散射来说，这种情况变得更为复杂(Hjelm，1988)。

正如Skov Pedersen等(1990)在分辨函数的解析处理中所指出的那样，当散射花样具有光滑的强度变化时，波长分布的宽化效应对数据结果的影响可以忽略。然而，当散射花样呈分立状时，像乳胶球(Wignall等，1988)或病毒(Cusack，1984)所产生的散射，就必须考虑到对波长分布的校正，因为波长分布和粒度分布对数据有相似的效应。

鉴于实测的散射曲线包含统计误差，在作消畸变处理之前必须对数据加以平滑，然后采用间接迭代法；即将散射曲线的估猜解同已知的畸变参数进行卷积，通过最小二乘法对实验数据实施迭代拟合。一般无须知道样品的有关信息，而将估猜解简单地取作一参数化的散射曲线(Schelten和Hossfeld，1971)。更有意义的是将实空间的距离分布函数(Glatter，1979)或径向密度分布模型(如Cusack等，1981)在畸变条件下的傅里叶变换同实验数据相拟合。

20.5.4 数据的分析和诠释

20.5.4.1 颗粒质量测定

在等同颗粒稀溶液的情况下，可以将散射强度外推至零散射角求得 $I(0)$，从而算出颗粒的相对分子质量 M_r(Jarot和Zaccai，1981)。

鉴于不同方法之间的互补性，Zaccai等人(1986)基于Eisenberg(1981)理论给出了一

个处理粒度问题的热力学方法，可以用来测定分子质量、水合作用以及结合盐量。

20.5.4.2 实空间的若干考虑

对一无限稀疏(或足够稀疏)并呈随机取向的颗粒系来说，其散射花样完全取决于距离分布函数 $p(r)$。$p(r)$用来描述在颗粒内部发现任何两体积元间的距离为 r 的几率，而这些体积元是以其散射密度为权重的。

• p. 645 •

从理论上讲，可以通过孤颗粒散射曲线的无限傅里叶正弦变换求得 $p(r)$，因为有

$$I(q) = \int_0^{\infty} p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} \mathrm{d}r \tag{20-39}$$

$p(r)$同(20-10)式中的 $\gamma(r)$的关系为

$$p(r) = 4\pi r^2 V\gamma(r) \tag{20-40}$$

事实上，不可能将散射曲线测量至 $q=0$ 处，但可以外推到这一点；当然也不可能在 $q \to \infty$时进行测量。“间接”迭代法是将用有限个参数表征的 $p(r)$函数进行有限傅里叶变换来拟合散射曲线，即

$$I_{\mathrm{IFT}}(q) = \int_0^{D_{\max}} p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} \mathrm{d}r \tag{20-41}$$

式中，$D_{\max}$为颗粒的最大弦长。

Glatter(1979)将这种方法定名为“间接傅里叶变换(IFT)法，他采用等距 B 样条函数并以拉格朗日参数相关联来模拟 $p(r)$，因而减少了需要被拟合的独立参数的个数。确定残留平背景时的误差仅对 $r=0$ 处的最内层的样条有所影响，而不影响 $q=0$ 时的强度和回转半径。

Moore(1980)提出了另一种形式的 IFT 法，他采用的是实空间里的正交正弦函数组。该方法对 $D_{\max}$的正确选取和数据中可能存在的残留背景更为敏感。

无须将散射强度对波长分布和几何畸变进行退卷积处理，IFT 法即可算出理想散射曲线，只要将由实空间模型得到的包含畸变的理论散射曲线同实验数据进行拟合就可以了。事实上，可将首次拟合算出的各个样条所对应的散射曲线分别进行卷积，然后再将它们同实验散射曲线进行迭代拟合。

$p(r)$函数一经确定，即可从它的积分和二次矩分别算出零散射角强度和回转半径。

20.5.4.3 模型拟合

拟合是将实验散射曲线同理论散射曲线进行比较，而理论散射曲线分别对应于多少经过推敲而设定的一些模型。对于具有高对称性的颗粒系来说，这种对比可能是相当直接了当，像二十四面体病毒在分辨率要求不太高时可以视为球形。这类病毒的散射曲线可以很容易地复制出来，所用的模型为球壳层组合，设定不同的壳层具有不同的散射-长度密度(如 Cusack，1984)。在壳层区分方面，中子衬度变换技术具有重要意义。

鉴于小角散射的平均效应，复杂模型对散射曲线的拟合要求是相当高的。同时还应当指出，由某一种模型推算出的散射曲线可以同实测曲线相吻合，但一般并不能从单一的散射曲线提出一个唯一的结构模型。Stuhrmann(1970)曾经提出一种方法，它是采用拉格朗

日多项式直接从散射信息以低分辨计算出相应的实空间模型。这种方法已经成功地用来计算某些核糖体的散射曲线(Stuhrmann 等，1976)。这些方法特别适用于在稀溶液中分散的生物颗粒样品的研究。

• p. 646 •

20.6 小角散射的若干应用

在当今高聚物科学领域中，任一种专业化的科技杂志每期总会发表四五篇这样的论文，其结论是依靠小角散射实验作出的；在冶金学或胶体物理化学方面的情况大体相似，在生物学领域要少一些。鉴于篇幅所限，本章不可能对各种各样的应用作出全面的评述，只好从近期的研究进展中选取若干范例予以描述，它们涉及到衬度变换技术的巧妙应用或对一些热点问题的研究颇有使用价值。

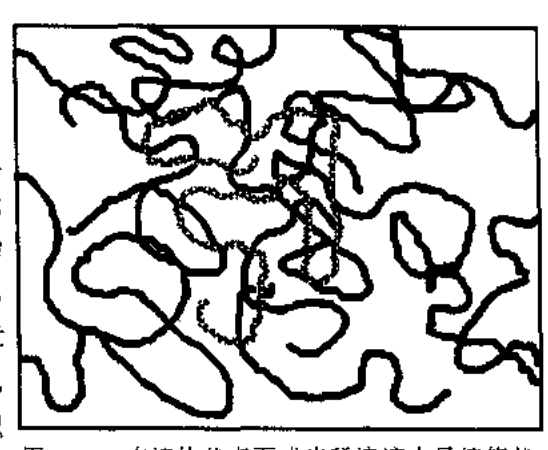


图 20.9 在熔体状态下或半稀溶液中呈缠绕状的高聚物分子链。为了同邻近的分子链相区别，对其中一个分子链采用了不同的画法。它和其它许多分子链交互作用在一起

20.6.1 高聚物分子链的形态，选择氘化成功

在涉及到同位素替代中子小角散射技术中最引人注目的应用之一是对熔体状态下(即无溶剂时)单个高聚物分子链的描述。Flory(1949)曾经预言：长长的柔韧的高聚物分子链是缠绕在一起的，每一个链又同其它的链发生交互作用(图 20-9)。这样一种构想由于得不到实验证实差不多被人们激烈争论了 25 年之久。事实上，一种非晶态高聚物当其未溶解在溶剂中时，它的成分和单体密度都是均匀的，因而不会对射线产生散射。如果我们要识别它们，可将氢化分子链制成低浓度的氘化固溶体，这样就有可能通过中子小角散射"看到"一个高聚物线团。这种显示技术于 70 年代首先得到承认，基于在法国 Grenoble 的 Laue-Langevin 研究所进行的实验，有三篇论文几乎同时发表(Cotton 等，1974a；Cotton 等，1974b；Kirste 等，1975；Wignall 等，1974)。图 20-10 中的信息清楚表明：单体的分布服从高斯统计，这正如 Flory 所预言的那样；而且线团的整体尺度是其长度的普适函数，可简单地表示作 $R_G \propto N^{0.5}$，式中 R_G 为回转半径，N 为单体的个数。这些先驱性的研究为高速发展的高分子物理学在理论和

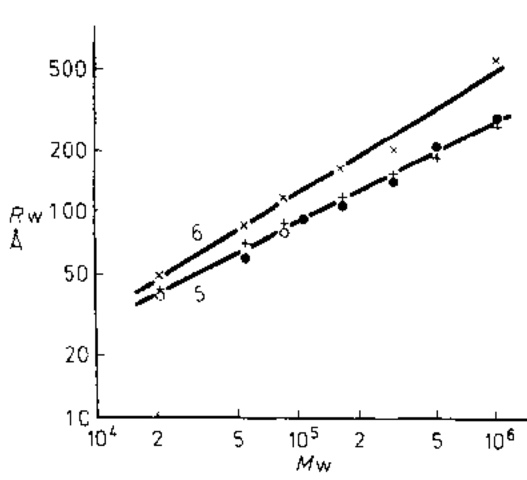


图 20.10 氘化聚苯乙烯分子链的回转半径同分子量的关系。(●)—本体(×)—在良性溶剂中(+)—在 θ 溶剂中。相应于本体下的数据是从一系列氘化浓度的样品外推到零浓度时得到。在双对数坐标图上相应于本体和 θ 溶剂中的状态斜率为 0.5，这同随机走向的情况对应，而对于在良性溶剂中时斜率为 0.6，与更开放的结构相对应(Cotton，1947a)

实验之间提供了少有的沃土。

• p. 647 •

在研究高聚物本体或浓缩液中分子链搭叠问题的首次实验中，单个分子链的散射信息是通过外推法得到的，即制备一系列包含少量氘化分子的样品，分别进行中子散射实验，再将实验数据外推至零氘化浓度(在非标记基体中氘化分子的浓度相当低，且总的单体浓度保持不变)。在高聚物稀溶液光散射的研究中早已开拓了这类方法("Zimm 图")。人们不久又认识到对于非稀释的高聚物采用 50/50H/D 混合物能够更好地得到单个分子链的散射函数(Boue 等，1982；Daoud 等，1975)。事实上，由 N 个相同的单体构成的每个分子链的散射强度可以写作：

$$I(q) = \rho^2\{NS_1(q) + N(N+1)S_2(q)\} \tag{20-42}$$

式中 $S_1(q)$为内部分子的散射因数，反映的是在同一分子链中单体之间的关系；$S_2(q)$为分子间的散射因数，反映的是不同分子链上单体之间的关系。对于不可压缩的高聚物熔体，在小角度下 $I(q)\equiv 0$ 的事实意味着：

$$S_2(q) = -S_1(q)/N \tag{20-43}$$

设 x_1 为分子链中被氘标记的摩尔分数，则散射强度可以简单地写成：

$$I(q) = x_1(1-x_1)(\rho_1-\rho_2)^2NS_1(q) \tag{20-44}$$

因此，当 $x_1=x_2=0.5$ 时，散射强度为极大，并由此可以直接测量出单个分子链的散射函数 $S_1(q)$。

选择氘化法所基于的假设是：在氢化与氘化单体间不存在排斥作用且混合是完全的。实际上交互作用参数 χ 是很小且有限的，对某些大分子量的高聚物来说，甚至在室温下于 $\chi N=2$ 时就可能达到对称二元混合物相分离的临界点(de Gennes，1979)。实际上已观察到相分离的萌生，并在临界点附近就聚丁二烯二元混合物的脱混作过详细研究(Bates 等，1985)，说明它们不失为研究高聚物相分离过程理想样品。幸而，脱混现象很少发生，对大多数的具有中等分子量的高聚混合物可以采用高浓度标记原子。

在半稀释溶液中，当分子链搭叠时，高浓度的标记原子必须同适当选择的溶剂的平均衬度(也要将标记和非标记品种相混合)相结合，以便分别得出分子链的构象和交互作用情况(Williams 等，1979；Akcasu 等，1980)。可以有选择地将分子链中某些单体标记化而合成一种准共聚物，来研究同一分子链内单体之间的关系(Duplessix 等，1979)。

这里只不过是为了对有机高聚物统计物理问题有所了解，列举了氘代标记特征的若干个范例；至于更多的应用，有兴趣的读者可参阅 Higgins 和 Benoit(1993)的著作，以领略这种技术的复杂性和微妙之处。

• p. 648 •

20.6.2 二元合金中的相分离：改进时间分辨率

自从 30 年代后期 Guinier(1939)和 Preston(1938)关于 AlZn 合金中共格聚集体(GP 区)的沉淀析出的学术研究以来，X 射线小角散射和中子小角散射在分析研究金属固溶体的离析方面已成为一种不可缺少的手段。它们往往同图像分析技术(Bowen 和 Hall，1975)[透射电子显微术，场离子显微术(本套丛书第 2B 卷第 18 章：Cerezo 和 Smith，1993；Müller 和 Tsong，1969)]相结合，用来表征沉淀相聚集体的尺寸、形状、弥散度和成分，这

些沉淀析出相的特征与材料的宏观性能有着十分重要的联系。

为了引发相分离的产生，先将合金在高温下均匀化，然后通过缓冷（成核和长大）或者快淬（spinodal decomposition）进入两相区。当系统向着热力学平衡态进行时受扩散控制的相变发生，微观结构随时间和温度而发生变化。对于统计上各向同性的二元混合物在其析出的各个阶段已试图通过理论分析和数值模拟来描述其离析动力学（Gunton 和 Droz，1984）。所推导出的散射函数往往可以直接同金属合金、玻璃、简单液体、高聚物等的实验数据相比较。Wagner 和 Kampmann 在本丛书的第 5 卷第 4 章对相分离动力学方面的进展有详细的叙述，可以加深对这一问题的理解。

从实验上来看，相分离合金以产生散射晕来表征，无论淬火条件如何，随着时效时间的增加，晕位置 q_m 向更小的角度方向移动且其强度有所增加。一般说来，q_m 同富溶质团间的平均距离有关。虽然详细描述相分离过程是很复杂的，但我们可以来考查两种限定的情况：一种是在母体中的富溶质团的成核、生长和粗化且在空间的分布具有某种周期性；另一种是出现周期性的成分起伏，它们的幅度和空间范围在逐渐演变。由此产生的结构分别有点像图 20-3a 和 20-3b。

按照理想情况，转变动力学的分析应当开始于相分离的萌生（对某些特定的系统这时可能会出现重要的性能）直至很长的时效时间（这一阶段很可能会产生各种各样的行为）。如果说后一种情况在实验室里比较容易实现，而短时间内的演变则难以捕捉，于是相继的实验则致力于“原位”实验，以期获得更佳（例如说 1s）的时间分辨率。这就要求有一种强的射线源（高通量反应堆、强裂变源或同步辐射），一个控制理想的热处理装置和一种快速检测系统。首先我们应当注意到是究竟选择 X 射线或中子作为入射源在很大程度上取决于所研究的合金类型；例如必须考虑原子散射长度，荧光或非相干散射的存在情况，样品的吸收或磁效应等许多因素。

让我们首先以富 Al 的 AlZn 合金为例，来说明近来在分辨时间方面所作的实验改进，这种合金可以用 SAXS 和 SANS 两种方法进行研究。当温度-浓度状态随时间的变化是缓慢的，可将样品在相分离开始后于不同的时间淬火下来，并用一般的 SAXS 实验室设备进行测试分析。每一个样品代表不同时间的切片。当系统变化迅速时，热处理必须原位进行，以便能及时检测到浓度起伏的出现。在采用同步辐射的早期实验中（Naudon 等，1979），每隔 100s 记录一次散射谱。用目前大多数实验室现有的设备，时间分辨率一般为 10s 量级。将 Al12%Zn 合金于 139℃下等温时效时就是这种情况（Simon and Lyon，1989），其散射曲线的峰值强度和位置随时间的变化如图 20-11 所示。从图中可以看出两种相继发生的过程：绝大多数的成核和生长发生于头一分钟内，接下来是一个缓慢粗化的过程。在平行的中子小角散射实验中只是在数分钟后方能记录到第一个数据，因此不可能“看到”GP 区的成核和生长（Simon 等，1984）。然而用二维探测器在单晶上所得到的一些结果补充了有关 GP 区形貌和各向异性信息。值得注意的是：对于一系列不同成分的 AlZn 样品在不同温度下经长时间时效后，其平均中子小角散射数据（Komura 等，1985）以及同步辐射小角散射数据（Hoyt 等，1989）对理论模型所预示的空间自相似性与动态模拟是一个很好的检验。

• p. 649 •

同步辐射源在亮度上的改进与合适的单色器以及快速二维探测器相结合已经有可能

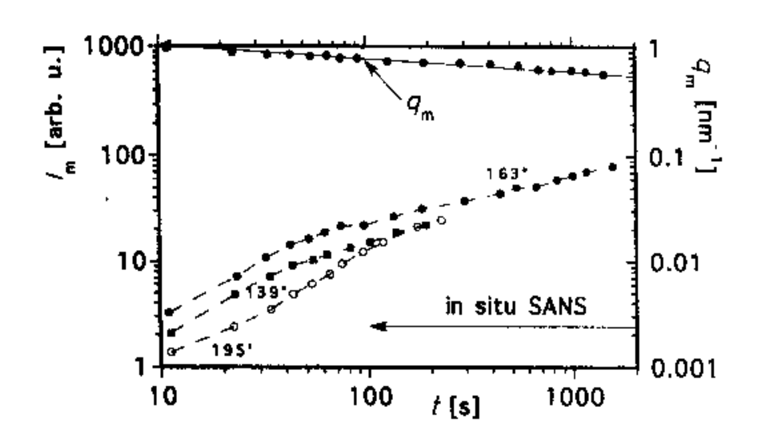


图 20-11 Al12%Zn 合金在图中所示的温度下原位时效对 X 射线小角散射线形的峰位 q_m 和峰强度 I_m 随时间的变化。另外标出的是能够获得中子散射数据的时间范围(取自 Simon 和 Lyon，1989)

达到较佳的时间分辨率。最近 Osamura 等人(1988)已将分辨时间推进到 200ms，就早期阶段 GP 区的生长得到了一些新的结果，触及到共格沉淀物析出的弹性错配能效应。

同样在硅酸盐和硼酸盐玻璃方面于相分离的早期和后期阶段也有很多涉及分辨时间的 SAXS 和 SANS 研究(例如说可参阅 Jantzen 等，1981；Yokota 和 Nakajima，1985；Craievich 等，1986；Stephenson，1984；Stephenson 等，1991)；这些研究除了其工艺技术意义外，还在于这些非晶态系统被认为是一种良好的模型，用来验证在流体中发生相分离的基本理论。事实上，在该系统中分子间的相对长程交互作用同假设的模型对应性较好，而且扩散缓慢更易于完成实验。尽管前期的实验结果同基于动态模拟的理论符合甚好，但从最近以更短的时间分辨率所获得实验数据(Stephenson 等，1991)来看，则建议对有关的动力学理论进行修正，以便包括由于扩散物质迁移率的不同所造成的应力以及这种应力通过变形的弛豫效应。

• p. 650 •

20.6.3 通过衬度变换测定偏结构因数

三元系的相分离问题要涉及到自由度的增加，这将导致与在二元或准二元混合物中所观测到的现象有所不同。为了对材料的结构作出更全面的描述，就必须了解组成该材料的每一种原子的配位关系或它们的傅里叶变换——偏结构因数 S_{ij}(i，j 表示原子的种类)。通常可将散射强度写为

$$I(q) = \sum (c_i c_j)^{1/2} \Delta\rho_i \Delta\rho_j S_{ij}(q) \tag{20-45}$$

式中，c_i 和 ρ_i 分别为 i 组元的浓度和散射密度。要求得 S_{ij}，只有通过改变衬度 $\Delta\rho_i\Delta\rho_j$(参看 20.4 节)至于选用同位素替代中子散射法还是异常 X 射线散射法在很大程度上取决于所研究的系统。

例如说，在AlZnAg 三元合金中，以不同的 Ag 同位素制成三个样品，并经受相同的(希望如此)热处理，然后从三个独立的中子散射实验中分离出 Zn-Zn，Zn-Ag 和 Ag-Ag 的偏结构因数(de Salva-Ghilarducci 等，1983)。对同一合金系，采用靠近 Zn 的 K 吸收限的

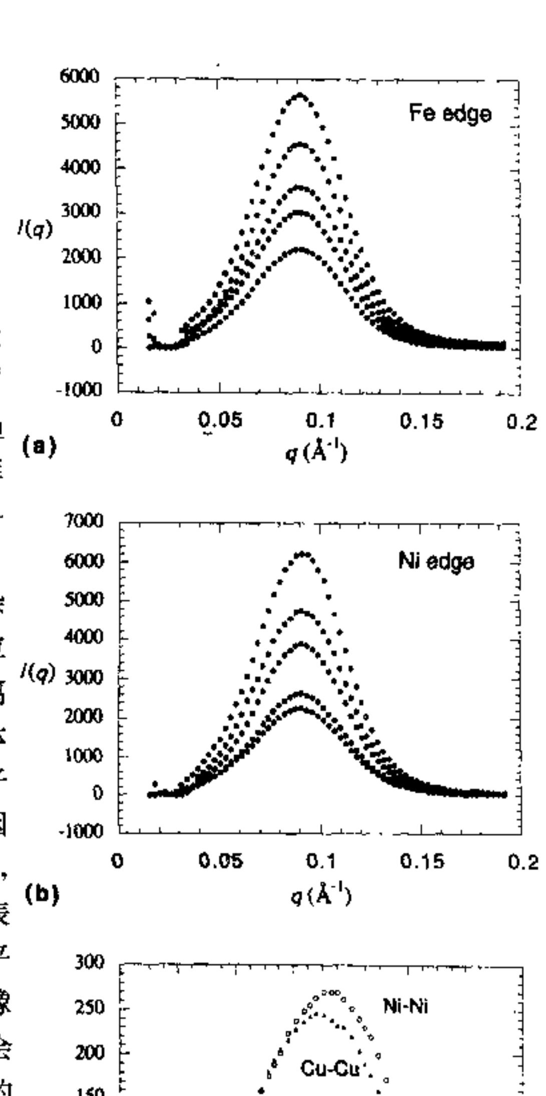
多种波长的 X 射线也进行了实验(Lyon 和 Simon,1986),可以对两种方法进行比较。简单说来,中子小角散射有赖于同位素替代的变化和热处理控制;而异常 X 射线小角散射用的是同一样品,肯定是它的一个优点,但这时所能得到的衬度变化却小于中子散射,因而可能导致 S_{ij}的较大误差,一般需要在靠近两种元素的吸收限下进行实验以便更好地测定偏结构因数(图 20-12)。对FeCrCo 和CuNiFe 合金的研究表明,如将三元合金视作准二元系来描述并不总是适当的(可参阅 Kostorz,1991)。

可以将偏结构因数的概念扩展到更复杂的三元系,例如在溶液中的带电胶粒,其配位关系有:胶粒-胶粒,胶粒-平衡离子,平衡离子-平衡离子。中子小角散射颇适于研究胶体颗粒和它们的交互作用,但对绝大多数原子的平衡离子的研究来说则是不够灵敏的,因为这些平衡离子的尺寸很小,散射振幅又低,它们的效应仅以相互作用势的形式间接地表现为对散射线形的影响。假如我们要观察平衡离子的分布,那就需要通过替代来标记像四甲基氨这样的整体平衡离子(难免系统会因此有所变化)(Derian,1988)。对于合适的平衡离子(例如溴)则可以采用异常 X 射线小角散射来改变其衬度(Derian 和 Williams,1988;Derian 和 Williams,1990)。两种方法都给出了平衡离子在胶粒表面附近凝聚的描述,这可以同现有的理论模型相比较。基于同样的理由,这些方法适用于研究高分子电解质溶液(Jannink,1986)。

· p. 651 ·

20.6.4 承受外约束的样品,剪切作用下的液体

同步辐射 X 射线和中子源对小角散射的适用性推动了涉及分辨时间和/或外力作用下的散射实验。对分辨时间要求较高的研究最好采用高强度的同步辐射源,而以复杂



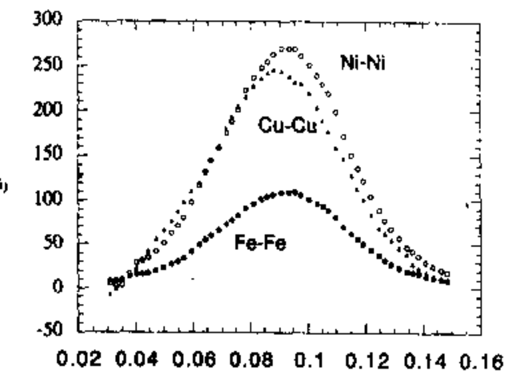


图 20-12 采用各种能量的入射线所记录到的 CuNiFe 合金的散射线形:(a)入射线能量介于 6875－7104eV 之间(略低于 Fe 的 K 吸收限),(b)入射线能量介于 8199－8322eV 之间(略低于 Ni 的 K 吸收限)。从两套数据来看,随着射线能量趋向吸收限,散射强度逐渐增大。图(c)示出由这些散射数据分析得到的相应于 Cu-Cu,Ni-Ni 和 Fe-Fe 配位关系的偏结构因数(取自 O. Lyon 私人通信,待发表)。强度以(电子数)^2/at. 为单位,结构因数的单位为$(at.)^{-1}$

的样品条件(尤其是厚样品)为前提的研究则更适于采用中子束,因为绝大多数的物质对中子的吸收率都很小,因而可以将样品容器做得更厚实些,以能承受诸如压缩或剪切一类的外力。近来显现的采用高能X射线的可能性(Siddons等,1990),无疑将会带动实验的新发展,因为它减轻了吸收问题。然而从另一方面来说,如采用极短的波长却又增加了在很小 q 区获得散射信息的难度。

在剪切力作用下进行高聚物分子链的研究中可以找到一些应用中子散射的典型例子,这时样品不是置入Couette型剪切小室中就是装在一种湍流管流动仪中(Lindner,1991)。

用于中子小角散射的Couette小室是由一个固定的和一个可以转动的玻璃圆筒构成,在两个圆筒之间留有间隙,其中为液体样品所充满。Lindner的仪器(Lindner,1991)内部是一个固定的侧向液冷的活塞(定子),它的外径为46mm或47mm;外部是一个可以转动的烧杯(转子),它的内径为48mm,因此二者之间留有0.5mm或1mm的间隙。两个圆筒的壁厚都是2.5mm。实验时中子束两次穿过样品。由于样品到探测器的距离很大(约10m),加之使用约10Å的中子束来研究长长的高分子链,相应散射花样的畸变可以忽略。当间隙为0.5mm和1mm时,所需的样品量分别为4.5ml和7ml左右。仪器用来研究层流状态下液体系统中的剪切。对于粘度为10mPas的溶液,剪切梯度 $\gamma=\partial v_z/\partial x$ 可达12 000s^{-1}。

· p.652 ·

Couette层流在流动方向上进入同转动相结合,由于粘滞(摩擦力)作用导致在流动溶液中的高聚物分子变形(Kuhn and Kuhn,1943)。在实空间里的这些变化反映到散射行为的变异:静止状态下的高聚物溶液对应的各向同性散射花样,在剪切力作用下变为各向异性。

20.6.5 通过三角标记法研究复合体颗粒的内部结构

生物大分子往往由几种界限分明的组分构成。例如说,核糖体——这个在生物细胞中合成蛋白质的"工厂",就是由两个亚体组成,而每个亚体又由众多的蛋白质和一到两个核酸链构成。

如果知道各组元的坐标,就可以将复合体的空间结构再现出来;这些可以通过测定组元之配位间距来实现。在这方面中子小角散射法是一个好途径,但还要借助于所谓的"三角标记(label triangulation)"法(May,1991)。这一方法包括按种类标记多元复合体中的单个组分,并在下述样品条件下分别测定其小角散射曲线:(a)颗粒中的两种组分被标记,(b)两组分之一被标记,(c)两组分中另一被标记,(d)根本不对颗粒进行标记(基准颗粒)。从(a)+(d)散射中减去(b)+(c)所得的散射信息就只是来源于将一种组分中的体积元同另一组分的体积元结合在一起的媒介物。

从散射差减曲线可以算出各组分质心之间的距离。将这样的距离汇总在一个表中,就可以得出组分在空间的排列状况。总之,在 n 个组分之间有 $n\cdot(n-1)/2$ 个距离;当 $n\geqslant4$ 时,为显现它们的空间排列至少需要知道 $4n-10$ 个间距。

三个间距决定一个基础三角形;再有三个就构成一个基础四面体。在连接方式上是任意的且必须是独立的。为了进一步在空间安置一个组元,至少再需要4个距离,由它们再

确定一个新的四面体且不能退化成一个平面。从数学上来说，在第四个距离中所包含的信息高于要确定这个附加四面体的连接所需的“一个点”的信息，因为确定每个新组元的位置仅需三个坐标值。

· p. 653 ·

在有机金属化合物中的重金属间距就是首先由 X 射线散射法测定的(Kratky 和 Worthmann，1947)。Hoppe(1972)建议将这种方法应用到研究生物大分子上；Engelman 和 Moore(1972)首先看到在这方面采用中子散射的优越性。Hoppe(1973)指出：在高浓度和/或不均匀复合体(由不同种类的物质构成)的情况下，为了得到所希望的散射差减曲线，需要混合制备(a)+(d)以及(b)+(c)样品。为了减小不希望的散射，最好在基准颗粒的散射密度匹配点上测量散射曲线。

基于这种方法，Capel 等(1987)从大肠杆菌核糖体的散射表示出在一个小亚体内的所有蛋白质位置的全图。为了从反映蛋白质配位关系的散射曲线中求得间距信息，May 和 Nowotny(1989)采用了另一种方法，它们将“可移动样条”的傅里叶变换同实验散射曲线相拟合，经特定的部分氘化处理，可以将本来不均匀的核糖亚体变得对中子散射来说是均匀的，这样以来在含有接近 100%的^2H_2O缓冲溶液中基准颗粒便成为“不可见的”(Nierhaus 等，1983)。这种方法正在被用来从大肠杆菌散射研究大(50S)核糖亚体中蛋白质的位置(May 等，1991)。

附注

(20-3)式中所定义的 $I(q)$为宏观(相干)微分散射截面 $d\Sigma/d\Omega$(Ω 为立体角)，并非在散射实验中实际测到的强度。事实上一个探测器元或像素所接受到的强度 $\mathscr{I}(q)$同 $d\Sigma/d\Omega$ 的关系为：

$$\mathscr{I}(q) = \phi_0 \Delta\omega \Delta t \, T \frac{d\Sigma}{d\Omega} \tag{20-46}$$

式中，ϕ_0 是照射在样品上的入射束通量(以每 cm^2 上每秒钟所通过的中子或光子数为单位)，$\Delta\omega$ 为探测元所张的立体角，即它的面积除以样品至检测器距离的平方，Δt 为测量时间，T 为样品的透过率。

对于包含 N 个颗粒的样品，另一种实验强度的表达式为

$$\mathscr{I}(q) = \phi_0 \Delta\omega \Delta t \, T \, N \frac{d\sigma}{d\Omega} \tag{20-47}$$

式中，$d\sigma/d\Omega$ 为每个颗粒在单位立体角内的散射截面。

式中前面的各因子仅取决于具体实验条件，因此当讨论材料的物理特性时，往往将它们取作 1，如在本章的大部分小节中就是如此。然而当涉及绝对强度(见 20.5.3.2 节和 20.5.4.1 节)就必须采用完整的公式。

20.7 参考文献

Abragam, A., Bacchella, C. L., Coustham, J., Glättli, H., Fourmond, M., Malinowski, A., Meriel, P., Pinot, M., Roubeau, A. (1982), *J. Phys. 43 C7*, 373–381.

Akcasu, A. Z., Sommerfield, G. C., Jahshan, S. N., Han, C. C., Kim, C. Y., Yu, H. (1980), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18*, 865.

Alefeld, B., Schwahn, D., Springer, T. (1989), *Nucl. Instr. and Meth. A274*, 210–216.

Auvray, L., Auroy, P. (1991), in: *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems:* Lindner, P., Zemb, T. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 199–221.

Bacon, G. E. (1975), *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.

Bale, H. D., Schmidt, P. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 596.

Bates, F. S., Wignall, G. D., Koehler, W. C. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2425.

Benoit, H., Wippler, C. (1960), *J. Chim. Phys. 57*, 524–527.

Bonse, M., Hart, M. (1966), *Z. Phys. 189*, 151–162.

Boothroyd, A. T. (1989), *J. Appl. Crystallogr. 22*, 252–255.

Boué, F., Nierlich, M., Leibler, L. (1982), *Polymer 23*, 29–35.

Bowen, D. K., Hall, C. R. (1975), *Microscopy of Materials*. London: MacMillan Press.

Bragg, W. L., Perutz, M. F. (1952), *Acta Crystallogr. 5*, 277–283.

Capel, M. S., Engelman, D. M., Freeborn, B. R., Kjeldgaard, M., Langer, J. A., Ramakrishnan, V., Schindler, D. G., Schneider, D. K., Schoenborn, B. P., Sillers, I. Y., Yabuki, S., Moore, P. B. (1987), *Science 238*, 1403–1406.

Cerezo, A., Smith, G. D. W. (1993), in: *Characterization of Materials:* Lifshin, E. (Ed.). Weinheim, VCH, Vol. 2 B of *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment:* Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. (Eds.), Chapter 18.

Cotton, J. P., Decker, D., Benoit, H., Farnoux, B., Higgins, J., Jannink, G., Ober, R., Picot, C., des Cloizeaux, J. (1974a), *Macromolecules 7*, 863–872.

Cotton, J. P., Decker, D., Farnoux, B., Jannink, G., Ober, R., Picot, C. (1974b), *Phys. Rev. Lett. 32*, 1170–1172.

Craievich, A. F., Sanchez, J. M., Williams, C. E. (1986), *Phys. Rev. B34*, 2762.

Cromer, D. T., Libermann, D. A. (1970), *J. Chem. Phys. 53*, 1891.

Cromer, D. T., Libermann, D. A. (1981), *Acta Crystallogr. A37*, 267.

Cusack, S. (1984), in: *Neutrons in Biology:* Schoenborn, B. P. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 173–188.

Cusack, S., Mellema, J. E., Krijgsman, P. C. J., Miller, A. (1981), *J. Mol. Biol. 145*, 525–543.

Daoud, M., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, H., Duplessix, R., Picot, C., de Gennes, P. G. (1975), *Macromolecules 8*, 804.

de Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press.

de Salva-Ghilarducci, A., Simon, J. P., Guyot, P., Ansara, I. (1983), *Acta Metall. 31*, 1705–1713.

Debye, P. (1915), *Ann. Phys. Leipz. 46*, 809–823.

Debye, P., Bueche, A. M. J. (1949), *J. Appl. Phys. 20*, 718–725.

Derian, P. J., Belloni, L., Drifford, M. (1988), *Europhys. Lett. 7*, 243.

Derian, P. J., Williams, C. E. (1988), in: *Ordering and Organization in Ionic Solutions:* Ise, N., Sogami, I. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 233.

Derian, P. J., Williams, C. E. (1990), in: *Progress in X-Ray Synchrotron Radiation Research:* Balerna, A., Bernieri, E., Mobilio, S. (Eds.). Bologna: SIF, pp. 945.

des Cloizeaux, J., Jannink, G. (1987), *Les Polymères en solution: leur Modélisation et leur Structure*. Les Ulis: Les Editions de Physique.

Dubuisson, J. M., Dauvergne, J. M., Depautex, C., Vachette, P., Williams, C. E. (1986), *Nucl. Instr. Meth. A246*, 636.

Duplessix, R., Cotton, J. P., Benoit, H., Picot, C. (1979), *Polymer 20*, 1181.

Eisenberg, H. (1981), *Quart. Rev. Biophys. 14*, 141–172.

Elsner, G., Riekel, C., Zachmann, H. G. (1985), *Adv. Polym. Sci. 67*, 1.

Engelman, D. M., Moore, P. B. (1972), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 69*, 1997–1999.

Epperson, J. E., Thiyagarajan, P. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 652.

Flory, P. J. (1949), *J. Chem. Phys. 17*, 303.

Flory, P. J. (1969), *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience Publishers.

Ghosh, R. E., Rennie, A. R. (1990), in: *Neutron Scattering Data Analysis:* Johnson, M. W. (Ed.). Bristol: IOP Publishing, pp. 233–244.

Glatter, O. (1979), *J. Appl. Crystallogr. 12*, 166–175.

Glatter, O. (1982), in: *Small-angle X-ray scattering:* Glatter, O., Kratky, O. (Eds.). London: Academic Press, pp. 167–196.

Glatter, O. (1991), in: *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems:* Lindner, P., Zemb, T. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 33–82.

Goudeau, P., Naudon, A., Chamberod, A., Rodmacq, B., Williams, C. E. (1987), *Europhys. Lett. 3*, 267.

Guinier, A. (1938), *Nature 142*, 569.

Guinier, A. (1939), *Ann. Phys. 12*, 161.

Guinier, A., Fournet, G. (1955), *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.

Gunton, J. D., Droz, M. (1984), *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*. Berlin: Springer Verlag.

Haubold, H. G., Grünhagen, K., Wagener, M., Jung-

bluth, H., Heer, H., Pfeil, A., Rongen, H., Brandenberg, G., Möller, R., Matzerath, J., Hiller, P., Halling, H. (1989), *Rev. Sci. Instrum. 60*, 1943–1946.
Hayter, J. B. (1985), in: *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions:* Degiorgio, V., Corti, M. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 59–93.
Hayter, J. B., Penfold, J. (1981), *Mol. Phys. 42*, 109–118.
Higgins, J. S., Benoit, H. (1993), *Neutron Scattering of Polymers*. Oxford: Oxford University Press.
Hjelm, R. P. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 618–628.
Holmes, K. C. (1982), in: *Small-Angle X-Ray Scattering:* Glatter, O., Kratky, O. (Eds.). London: Academic Press, pp. 85–103.
Hoppe, W. (1972), *Isr. J. Chem. 10*, 321–333.
Hoppe, W. (1973), *J. Mol. Biol. 78*, 581–585.
Hoyt, J. J., Clark, B., de Fontaine, D., Simon, J. P., Lyon, O. (1989), *Acta Metall. 37*, 1597–1609.
Ibel, K. (1976), *J. Appl. Crystallogr. 9*, 296–309.
Ibel, K., Stuhrmann, H. B. (1975), *J. Mol. Biol. 93*, 255–265.
Jacrot, B. (1976), *Rep. Prog. Phys. 10*, 911–953.
Jacrot, B., Zaccai, G. (1981), *Biopolymers 20*, 2413–2426.
James, R. W. (1965), *The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray*. Ithaca: Cornell University Press.
Jannink, G. (1986), *Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1*, 67.
Janot, C., George, B. (1985), *J. Physique Lett. 46*, L85–L88.
Jantzen, C. M., Schwahn, D., Schelten, J., Herman, H. (1981), *Phys. Chem. Glasses 22*, 122.
Kirste, R. G., Kruse, W. A., Ibel, K. (1975), *Polymer 16*, 120–124.
Knoll, W., Schmidt, K., Ibel, K. (1985), *J. Appl. Crystallogr. 18*, 65–70.
Knop, W., Nierhaus, K. H., Nowotny, V., Niinikoski, T. O., Krumpolc, M., Rieubland, J. M., Rijlart, A., Schärpf, O., Schink, H.-J., Stuhrmann, H. B., Wagner, R. (1986), *Helvetica Phys. Acta 59*, 741–746.
Koberstein, J. T., Morra, B., Stein, R. S. (1980), *J. Appl. Crystallogr. 13*, 34.
Koch, E. E. (Ed.) (1983), *Handbook on Synchrotron Radiation, 1*. Amsterdam: North Holland.
Koch, M. H. J. (1988), *Makromol. Chem., Makromol. Symp. 15*, 79.
Komura, S., Osamura, K., Fuji, H. T. T. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1278.
Kostorz, G. (1988), in: *Materials Science Forum:* Elcombe, M. M., Hicks, T. J. (Eds.). Aedermannsdorf (Switzerland): Trans. Tech. Publications, pp. 325–344.
Kostorz, G. (1991), *J. Appl. Cryst. 24*, 444–456.
Kratky, O. (1963), *Progr. Biophys. 13*, 105.
Kratky, O. (1966), *J. Pure and Appl. Chem. 12*, 483.
Kratky, O., Worthmann, W. (1947), *Mh. Chem. 76*, 263–281.
Kuhn, W., Kuhn, H. (1943), *Helv. Chim. Acta 26*, 1394.
Lindner, P. (1991), *Physica A174*, 74–93.
Lindner, P. (1992), *New Scientist 133*, 38–41.
Lindner, P., May, R. P., Timmins, P. A. (1992), *Physica B 180&181*, 967–972.
Lindner, P., Oberthür, R. C. (1985), *Colloid and Polymer Sci. 263*, 443–453.
Lindner, P., Oberthür, R. C. (1988), *Colloid and Polymer Sci. 266*, 886–897.
Luzzati, V. (1960), *Acta Crystallogr. 13*, 939–945.
Luzzati, V., Tardieu, A., Mateu, L., Stuhrmann, H. B. (1976), *J. Mol. Biol. 101*, 115–127.
Lyon, O., Simon, J. P. (1986), *Acta Metall. 34*, 1197.
Martin, J. E., Hurd, A. J. (1987), *J. Appl. Crystallogr. 20*, 61–78.
May, R. P. (1991), in: *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems:* Lindner, P., Zemb, T. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 119–133.
May, R. P., Ibel, K., Haas, J. (1982), *J. Appl. Crystallogr. 15*, 15–19.
May, R. P., Nowotny, V. (1989), *J. Appl. Crystallogr. 22*, 231–237.
May, R. P., Nowotny, V., Nowotny, P., Voß, H., Nierhaus, K. H. (1991), *EMBO J. 11*, 373–378.
Moore, P. B. (1980), *J. Appl. Crystallogr. 13*, 168–175.
Müller, E. W., Tsong, T. T. (1969), *Field Ion Microscopy*. New York: Elsevier.
Naudon, A., Lemonnier, M., Rousseaux, F. (1979), *C. R. Acad. Sci. (Paris) B21*, 288.
Nierhaus, K. H., Lietzke, R., May, R. P., Nowotny, V., Schulze, H., Simpson, K., Wurmbach, P., Stuhrmann, H. B. (1983), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 80*, 2889–2893.
Osamura, K., Okuda, H., Hashizume, H., Amemiya, Y. (1988), *Met. Trans. 19A*, 1973–1980.
Pavlov, M. Y., Rublevskaja, I. N., Serdyuk, I. N., Zaccai, G., Leberman, R., Ostanevitch, Y. M. (1991), *J. Appl. Crystallogr. 24*, 243–254.
Pavlov, M. Y., Serdyuk, I. N. (1987), *J. Appl. Crystallogr. 20*, 105–110.
Phillips, J. C., Hodgson, K. O. (1980), in: *Synchrotron Radiation Research:* Winick, H., Doniach, S. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 565–604.
Porod, G. (1948), *Acta Phys. Austriaca 2*, 133.
Porod, G. (1951), *Kolloid-Z. 124*, 83–114.
Porod, G. (1982), in: *Small-Angle X-ray Scattering:* Glatter, O., Kratky, O. (Eds.). London: Academic Press, pp. 17–51.
Preston, J. (1938), *Proc. Roy. Soc. (London) A167*, 526.
Rosenbaum, G., Holmes, K. C. (1980), in: *Synchrotron Radiation Research:* Winick, H., Doniach, S. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 533–564.
Ruland, W. (1971), *J. Appl. Crystallogr. 4*, 70.
Russell, T. P. (1983), *J. Appl. Crystallogr. 16*, 473.
Russell, T. P. (1991), in: *Handbook on Synchrotron Radiation:* Brown, G., Moncton, D. E. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 381–469.
Sasaki, S. (1983), *Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated Using Cromer and Liberman's Method*. National Labora-

tory for High Energy Physics, Tsukuba, Japan (KEK report 83-22).
Schaffer, L. B., Hendricks, R. W. (1974), *J. Appl. Crystallogr. 7*, 157.
Schelten, J., Hossfeld, F. (1971), *J. Appl. Crystallogr. 4*, 210–223.
Schmidt, P. W. (1991), *J. Appl. Crystallogr 24*, 414–435.
Siddons, P., Riekel, C., Hastings, J. (1990), *J. Appl. Crystallogr. 23*, 401.
Simon, J. P., Guyot, P., de Salva, A. (1984), *Phil Mag. A49*, 151.
Simon, J. P., Lyon, O. (1989), *J. de Chim Phys. 86*, 1523–1530.
Sinha, S. K., Sirota, S. B., Garoff, S. (1988), *Phys. Rev. B38*, 2297–2311.
Skov Pedersen, J. S., Posselt, D., Mortensen, K. (1990), *J. Appl. Crystallogr. 23*, 321–333.
Sparks, C. J. (1974), *Phys. Rev. Lett. 33*, 262.
Stephenson, G. B. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 66*, 393.
Stephenson, G. B., Warburton, W. K., Haller, W., Bienenstock, A. (1991), *Phys. Rev. B43*, 13417–13437.
Stuhrmann, H. B. (1970), *Acta Crystallogr. A26*, 297–306.
Stuhrmann, H. B. (1989), in: *Synchrotron Radiation and Biophysics:* Hasnain, S. S. (Ed.). New York: Wiley, pp. 223.
Stuhrmann, H. B., Bartels, K. S., Boulin, C., Dauvergne, F., Gabriel, A., Görigk, G., Munk, B. (1989), in: *Biophysics and Synchrotron Radiation:* Bianconi, A., Congiu-Castello, A. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 257.
Stuhrmann, H. B., Haas, J., Ibel, K., De Wolf, B., Koch, M. H. J., Parfait, R., Chrichton, R. R. (1976), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 73*, 2379–2383.
Stuhrmann, H. B., Kirste, R. G. (1965), *Z. Phys. Chem. Neue Folge 46*, 247–250.
Stuhrmann, H. B., Schärpf, O., Krumpolc, M., Niinikoski, T. O., Rieubland, M., Rijllart, A. (1986), *Eur. Biophys. J. 14*, 1–6.
Tchoubar, D. (1991), in: *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems:* Lindner P., Zemb, T. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 157–174.
Teixeira, J. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 781–785.
Timmins, P. A., Zaccai, G. (1988), *Eur. Biophysics, J. 15*, 257–268.
Wagner, R., Kampmann, R. (1991), in: *Phase Transformation in Materials:* Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, pp. 213–304.
Wendin, G. (1980), *Physica Scripta 21*, 535.
Wignall, G. D.(1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering:* Kroschwitz, J. I. (Ed.). New York: Wiley, pp. 112–184.
Wignall, G. D., Ballard, D. G. H., Schelten, J. (1974), *Eur. Polymer J. 10*, 861–865.
Wignall, G. D., Bates, F. S. (1987), *J. Appl. Crystallogr. 20*, 28–40.
Wignall, G. D., Christen, D. K., Ramakrishnan, V. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 438–451.
Williams, C. E., Nierlich, M., Cotton, J. P., Jannink, G., Boué, F., Daoud, M., Farnoux, B., Picot, C., de Gennes, P. G., Rinaudo, M., Moan, M., Wolf, C. (1979), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 17*, 379.
Witz, J. (1983), *Acta Crystallogr. A39*, 706–711.
Yokota, R., Nakajima, H. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 70*, 343.
Zaccai, G., Wachtel, E., Eisenberg, H. (1986), *J. Mol. Biol. 190*, 97–106.
Zimm, B. H. (1948), *J. Chem. Phys. 16*, 1093.

一般阅读资料

Scattering methods:

Baruchel, J., Hodeau, J.-L., Lehmann, M. S., Schlenker, C., Regnard, J.-R. (Eds.) (1993) *HERCULES: Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*. Heidelberg: Springer Verlag.
Feigin, L. A., Svergun, D. I. (1987), *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*. New York: Plenum Press.
Glatter, O., Kratky, O. (Eds.) (1982), *Small Angle X-ray Scattering*, London: Academic Press.
Guinier, A., Fournet, A. (1955), *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
Snyder, R. L. (1992), in: *Characterization of Materials:* Lifshin, E. (Ed.). Vol. 2A of *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment:* Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. (Eds.). Chapter 4. Weinheim: VCH.
Wilson, A. J. C. (Ed.) (1992), *International Tables for Crystallography, Vol. C*, Dordrecht: Kluwer, Academic Publishers.

Metallurgical applications:

Kostorz, G. (1988), in: *Materials Science Forum:* Elcombe, M. M., Hicks, T. J. (Eds.). Aedermannsdorf (Switzerland): Trans. Tech. Publications, pp. 325–344.
Kostorz, G. (1991). *J. Appl. Cryst. 24*, 444–456.

Polymer and colloid applications:

des Cloizeaux, J., Jannink, G. (1987), *Les Polymères en solution: leur Modélisation et leur Structure*. Les Ulis: Les Editions de Physique.
Hayter, J. B. (1988), *Materials Science Forum 27/28*, 345–358.
Higgins, J. S., Benoit, H. (1993), *Neutron Scattering of Polymers*. Oxford: Oxford University.
Lindner, P., Zemb, T. (Eds.) (1991), *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems, Delta-Series*, Amsterdam: North Holland.
Wignall, G. D. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering:* Kroschwitz, J. I. (Ed.), New York: Wiley, pp. 112–184.

21　有机材料的表面、界面和薄膜的表征

David L. Allara and Ping Zhang

Department of Materials Science, Pennsylvania State University,

University Park, PA, U. S. A.

（周延春　译）

目录

21.1　内容简介 …… 575

21.1.1　概述与目的 …… 575

21.1.2　分析要求 …… 575

21.1.2.1　一般要求 …… 575

21.1.2.2　空间要求 …… 576

21.1.3　分析探针与探测机理 …… 577

21.1.4　综述的侧重点 …… 578

21.2　表征技术的评述 …… 579

21.2.1　总结表 …… 579

21.2.2　光子入射、光子出射 …… 582

21.2.2.1　掠射式入射 X 射线衍射(GIXRD) …… 588

21.2.2.2　X 射线的反射(XRR) …… 589

21.2.2.3　光谱的椭圆对称性(SE) …… 590

21.2.2.4　表面等离子共振(SPR) …… 591

21.2.2.5　拉曼光谱术和表面增强拉曼光谱术(SERS) …… 592

21.2.2.6　非线性技术：二次谐波生成(SHG)和累加频率生成(SFG) …… 594

21.2.2.7　X 射线荧光(XRF)和 UV-可见荧光 …… 595

21.2.2.8　红外光谱术(IRS) …… 596

21.2.3　光子入射、电子出射 …… 601

21.2.3.1　X 射线光电谱术(XPS) …… 602

21.2.3.2　价带 X 射线光电谱术(VBXPS)和紫外线光电谱术(UPS) …… 608

21.2.3.3　X 射线近吸收边精细结构(NEXAFS) …… 611

21.2.4　电子入射、电子出射 …… 612

21.2.4.1　俄歇电子谱术(AES) …… 613

21.2.4.2　电子能量损失谱术(EELS) …… 614

21.2.4.3　高分辨电子能量损失谱术(HREELS) …… 615

21.2.4.4　非弹性电子隧道谱术(IETS) …… 617

21.2.4.5　扫描隧道显微术(STM)和原子力显微术(AFM) …… 619

21.2.4.6 低能电子衍射(LEED)与透射电子衍射(TED) …… 621
21.2.5 离子或中性子的入射,离子或中性子的出射 …… 622
21.2.5.1 卢瑟福(Rutherford)背散射(RBS) …… 623
21.2.5.2 向前反冲弹性散射(FRES) …… 625
21.2.5.3 核反应分析(NRA) …… 627
21.2.5.4 离子散射谱(ISS) …… 630
21.2.5.5 二次离子质谱(SIMS),静态 SIMS(SSIMS),快原子轰击谱(FABS)及动态 SIMS(DSIMS) …… 631
21.2.5.6 原子散射 …… 635
21.2.6 中子入射,中子出射;中子反射(NR) …… 636
21.2.7 动态成分深度分布确定 …… 637
21.3 表征技术的评述 …… 638
21.4 参考文献 …… 641

符号与缩语表

C_i	原子 i 的原子百分数
c	常数
$D(E,E_1)$	探测器的效率因子
d_p	穿透深度
E	电场
E_b	结合能
E_k	动能
$F(E,E_1)$	电-光因子
h	普朗克常量
I	强度
I_A	光电子流
k	折射率的虚部
l	路径长度
M	质量
N	数量
n	折射率
$n(\omega)$	光学函数
q_z	动量变化
R	反射率
$T(E,E_1)$	分析仪透射函数
x,y,z	距离,坐标
α,ϕ	角度
β	不对称因子

$\varepsilon(\omega)$	介电函数
θ	角度
λ	波长
$\lambda(E)$	电子的平均自由程
μ	线性吸收系数
ν	频率
σ_t	总光致电离截面
φ	角度
Φ	通量
ω	频率
AC	交变电流
AES	俄歇电子谱术
AFM	原子力显微术
DSIMS	动态二次离子质谱术
EELS	电子能量损失谱术
ERD	弹性反冲探测(同 FRES)
ESCA	化学分析电子谱术(同 XPS)
ESDIAD	电子激发解吸离子角分布
FABS	快原子轰击谱术
FRES	向前反冲光谱术(同 ERD)
GIXRD	掠射式入射 X 射线衍射
HOPG	高度取向的热解石墨
HREELS	高分辨电子能损失谱术
IETS	非弹性电子隧道谱术
IRS	红外光谱术
ISS	离子散射光谱术
LB	Langmuir-Blodgett
LEED	低能电子衍射
LEIS	低能离子衍射(同 ISS)
MIM	金属-绝缘体-金属
NEXAFS	近边界 X 射线吸收精细结构
NR	中子反射率
NRA	核反应分析
PMDA-ODA	poly(pyromellitiodianhydride oxydianiline)
PMMA	聚异丁烯酸甲酯
PS	聚苯乙烯
PVP	聚(2-乙烯吡啶)
PBS	卢瑟福背散射
SALI	激光电离表面分析

SE	光谱椭圆对称
SEM	扫描电子显微镜
SERS	表面增强拉曼光谱术
SFG	总频率生成
SHG	二次谐波生成
SNMS	二次中子质谱测定法
SPR	表面等离子共振
SSIMS	静态二次离子质谱
STM	扫描隧道显微术
TED	透射电子衍射
TEM	透射电子显微术
UPS	紫外光电子谱
VPXPS	价带 X 射线光电子谱
XANES	X 射线吸收近边界结构(同 NEXAFS)
XPS	X 射线光电子谱术
XRF	X 射线荧光
XRR	X 射线反射率

· p. 661 ·

21.1 内容简介

21.1.1 概述与目的

有机材料曾一度被认为不及金属、陶瓷和其它传统无机材料重要,而今已成为材料结构的重要组成部分,作为保护涂层以及承重部件等已被广泛用于从微电子到生物医学材料等各领域。有机材料主要是聚合物,但除此之外,单体分子材料如液晶甚至于表面活化剂都具有许多技术上的应用,如复杂结构中的部件,这些复杂结构已成为许多科学研究的课题。在众多的应用中,各组成材料的表面及彼此之间的界面对整体材料的用途起着决定性作用。这一点当然也适用于有机材料,并且,表面和界面高质量表征对这些材料的应用和发展都是十分必要的。从原则上讲,这似乎不应成为一个问题,因为许多年来人们对普通无机材料如金属和半导体材料的表面和界面的表征做了大量的工作,发展了许多精密复杂的技术,这些技术似乎可以照搬到有机材料的表征上。然而,事实证明许多早期在无机材料研究中发展起来的有用的技术对于有机材料来说要么未能直接应用,要么只具有指导意义。为解决这个问题,一些传统的技术已被改进,一些新技术已得到了发展。事实上,由于在测试设备和电子学方面令人瞩目的进展,新技术的激增和旧技术的变更步伐都在加快。此外,同步加速器和中子反应堆等主要设备也越来越普遍并可用于表面分析。新型激光也将逐步成为日益扩大的表面技术行列中的一员,强有力的计算工具现已使复杂的数据分析标准化。在对有机材料的表面/界面/薄膜表征技术的选择方面,人们似乎仍有迷惑,尤其是对于获得相似的信息,而采用不同的技术,其花费高低截然不同。本篇综述的目的就是帮助读者了解在有机材料表面分析中不断提高的要求以及经证明对这项工作有用的各类工具。希望这些信息对于一个给定的分析要求如何选择最合理技术能提供一点指导。

本章编排如下。21-1 节描述有机材料表面及界面分析的一般性要求,以粒子入射-粒子出射范畴为基础对实验类型进行分类,简要讨论探针的分析相互作用机理。第二节以粒子入射-粒子出射分类的顺序对每一种分析方法作仔细讨论,本节开始首先将材料归纳在几个表内。最后,第三节我们试图对在第二节给出的技术方法作一最合理用途的评价,这些技术是以适用于许多实验室的大量标准为基础的。

· p. 662 ·

21.1.2 分析要求

21.1.2.1 一般要求

一般说来,无机材料与有机材料的主要差别在于后者的组成原子被束缚于被称为“官能团”的单位里,材料的整体性质就由这些官能团的相互作用和排列决定,正如典型无机材料的整体性质由其中原子的相互作用和排列决定。同样地,有机材料的表面和界面也按照这些分子团的排列来考虑。由于分子团经常由几种原子组成,例如 CO_2H,因此,即使是处于表面的这些分子团的取向都可以影响一些较为敏感的性质,如化学活性和生物反应。

这些表面在三个方面与分析策略的设计紧密相连：表面稳定性，分子复杂性和环境的影响。对应于这些方面，区分分析技术就是很重要的了，它应是无损伤性，提供高信息容量并且具有原位分析功能。这三个方面将在下文逐一作简要讨论。

有机材料有时被科学家非正式地归为“软”凝聚态物质。这个字眼形象地表明这些材料经常显示出低熔点或软化温度，并具有低硬度。当然，这类性质是源自有机材料中分子或大分子之间的较弱的相互作用力。相比之下大多数无机材料中离子和共价键的相互作用力是很强的。对于上述情形这里有一验证，即有机材料的表面通常处于易动状态。精细的但同时又是很重要的组成分子团常常曝露于表面上，并且表面形貌常常因引入轻微的能量而发生变化，例如，由于温度的稍许向上漂移，或由于接触液体的存在，或者由于微粒与光子束的相互作用。这一因素在考虑设计表面和界面分析方法时应加以考虑，因为被分析表面不应受分析技术本身的影响。

有机材料的一个巨大的特性就是看起来无止境的组合变化，而其中的有机分子仅由几种普通的元素组成，尤其是C,H,O和N。这一方面为改善材料性质提供了机会，如通过对组成、构造顺序或同分异构结构作一小的改变。另一方面又对表面分析技术的信息容量提出了更高的要求，例如，一项技术可能被要求提供与表面性质如湿润性、生物活性或摩擦性能相对应的分子结构特征的定量细节。

• p. 663 •

有机材料表面的最后一个方面是偶而分析需要在有液体存在下进行，这样原位分析就极大地限制了技术的应用，并排除了一切只可在真空条件下使用的方法，如那些利用载流离子束的方法：俄歇能谱和二次离子质谱。然而，在实际应用中，对原位分析的需求又是极其重要的，它包括分析生物活性表面如曝露于生物体液中的生物医学植入体表面。另外一例是分析单基物在电聚合过程中生长的聚合物表面，如单体苯胺形成导电聚合物薄膜电极。

21.1.2.2 空间要求

表面分析与体分析的区别简单地说就在于前者的信息是从样品选定区域内获得的。从更一般的意义上来说，人们应该从空间选择性这一角度来探讨表面与界面分析这一课题。仅从表面区域获取信息的技术都被称作表面选择。很明显，若要恰当地对技术分类，首先应规定区域的实际尺寸。最好的办法是确定出距离那些已通过的但未获得有效信息的表面的深度。在分析界面的过程中，最关心的是在两相间选择一个区域。由于随着分析区域的愈来愈局域化而使得待分析材料的绝对数量显得极少，因此测量技术的信噪比容量便成了一个关键因素。用表面灵敏性这个词来说明这点较合适。采用一项分析技术从一个包含表面但还要更深一些的区域中获取信息，只有当表面信息部分高于信噪比时，这项技术才能被称为是表面敏感性的，而不是表面选择性的。大多数完全依赖光子探针的技术可归为此类范畴。大多数依赖表面发射带电粒子的技术可称作表面选择性的。仅有少数几种分析技术是真正意义上的表面选择性的。一个例子就是总频率生成，一个二阶、非线性的光学响应技术，它依赖于一个界面上结构对称的破坏。表面选择性的一个重要改进之处就在于一项技术测量某分析区域从表面到终止处的信息梯度的能力。这通常是指纵深分布确定，当分析机理允许信息的提取时，它可以无损伤地进行；同时，纵深分布的确定

又可以通过只需顺序移走材料的外层(通常由离子束溅射获得)而有损伤地进行，并可进一步分析新曝露的表面。

另一个重要的空间方面是横向分辨率。这个词指从表面或界面上所选择的确定的点获取信息。点的尺寸可以由扫描隧道显微镜中看到原子尺寸的大小变化到许多方法中典型采用的毫米尺度。如果这些信息可被连接而给出一个表面的连续照片，那么这项技术就是一种图像技术。

• p. 664 •

21.1.3 分析探针与探测机理

将探针分为宏观型或微观型是很便利的。宏观型指的是依靠对诸如润湿、摩擦或化学活性等表面的宏观尺度响应的测量。当然，这些性质最终还是基于材料微观的或分子的自然属性，但是从宏观测量中抽象出微观信息还需要复杂的机理模型。例如，置于表面上的一滴液体的形状。另一方面，表面与一束光波的相互作用会产生一个光谱测定法，只有基于表面区域原子或分子的量子力学响应的模型，我们才可能理解这一点。主要通过高度区域化相互作用机理运作的探针是微观型的。这类探针主要由离子、原子和多原子类、电子以及中子组成。这些原子尺度的探针是本篇综述的主题。既然表征实验的细节、测定方法的能力以及对数据的整理分析都直接依赖于探针与样品相互作用的机理，所以有必要回顾一下有关分类的更多细节。每种探针的进一步的细节在 21.2 节相应的分析技术中作了阐述，并给出了大量的参考文献。

探测机理可分为三个总的类型：(1) 一个入射粒子的消失(吸收)或一个出射粒子的出现(出射)作为单独的现象；(2)一个入射粒子经碰撞后(散射，弹性或非弹性的)状态的改变；以及(3)一个新粒子作为不同的入射粒子而遭到的排斥(溅射、反应散射、解吸附或受激发射)。这些类型的每一种都在下文中按顺序逐一讨论，示意图解列于图 21-1。

• p. 665 •

最简单的实验，至少从概念上来说如此，是吸收和发射。除了透射电子显微术和高压场发射尖端成像术，唯一有意义的实验就是那些包含一个光子的过程了。后者可按如下两种途径进行：(1) 发出光并测量部分吸收，或(2)测量宏观形式的激发如热能(温度)引起的光发射。如果以光的每个能量或波长间

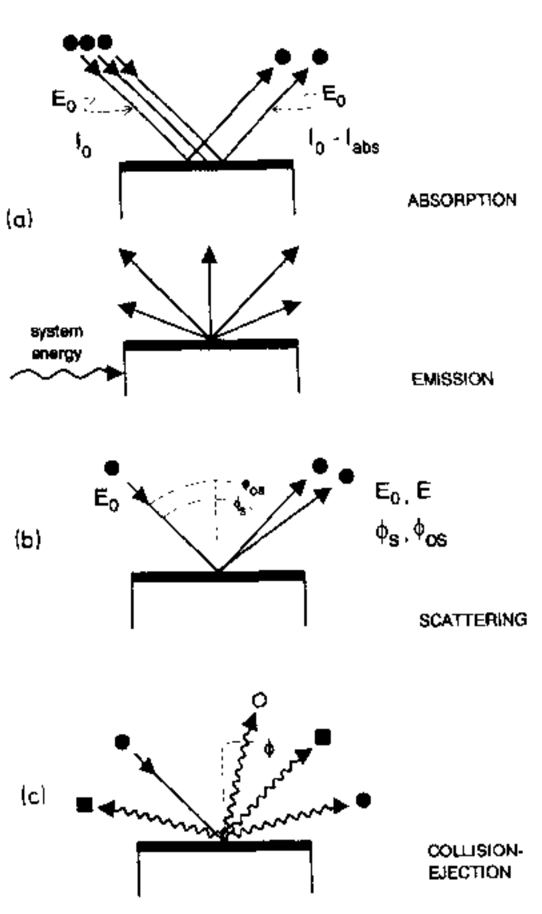


图 21-1 不同探测机理的示意图解

(a)一个入射粒子的消失或一个出射粒子的出现；(b)经碰撞后一个入射粒子状态的改变；(c) 一个新粒子受到的排斥

隔的响应为基础将汇集的信息进行分类整理，那么便可得到吸收或发射光谱。对于表面和薄膜吸收光谱，有用的波长范围为紫外到远红外区。发射极少发生并且仅发生在红外频率区域内。为简单起见，光的发射被分为光子入射-光子出射过程。

在一个散射实验中，动量和能量都可能由于探针粒子的碰撞而改变，这种改变通常会以定量的方式与结构特征相关联。在弹性散射过程中，动量变化而能量不变，最好的一个例证就是衍射实验。在衍射实验中，弹性散射粒子的角分布与位于所研究表面区域上的散射中心的本征空间是相关联的。一般说来，精确的衍射结果要求入射粒子的波长与上面所述的散射中心的本征空间具有相同的量级。对于固体中的空间来说，上述要求较容易达到：通过使用X射线光子、典型的反应堆产生的中子、高压加速电子束或热速度氦原子束，这些都显示出一个埃尺度的波长。由于衍射实验的成功与否是依赖于衍射束强度的信噪比，其中每个强度只包含散射粒子强度的一部分，因此，提供一个大的入射粒子流是较重要的，尤其是对表层散射，它最少可以只包含散射中心的一个单层。因此，表面的衍射散射通常都包含高通量源，如同步加速器、灵敏度高，噪声低的探测器和多的计数次数。一个较为简单的实验是反射计法，它包括精确测定镜面反射率对一束平行的、单色的离子束的角度依赖关系，这平行的、单色的粒子几乎总是由一薄层结构反射出来的中子或X射线，以便确定薄膜以及界面结构的物理性质。椭圆对称法是一族紧密相关的实验，它包括来自某一表面的单色、光学频率光线的镜面反射，在这个表面上，测量由入射粒子束引起的相对相移和两个极化态振幅的相对变化可获取有关薄膜样品的结构信息。所有这些反射实验都从根本上依赖于光的动量性质，正如光的干涉和反射效应所验证的。然而，对于光学频率光线如果材料中存在合适的电子态，将会发生吸收。总而言之，当任何类型的散射探针粒子发生能量（光子的频率或物质的功能）变化，即可得到谱信息，这些信息可以用样品表面区域的结构来解释，这种解释取决于散射体积内的能量变换过程。这些后面的过程将包括固体中的量子激发，尽管有时简单的经典动量交换模型对此机理也具有获得足够精确的近似值的能力。

• p. 666 •

由于两种或更多种以上不同类型的参与，碰撞-排斥过程通常成为表面探针最复杂的机理。更进一步，在实验中若靶材料的原子或分子组成受到排斥，就要求入射粒子存储相当多的动能去溅蚀这部分组成，因而在整个碰撞体积内发生了局部的破裂。在表面和界面分析中有用的粒子的入射-出射对的一般类型包括光子-电子（光电发射）、电子-离子和离子（或中性粒子）-离子（或中性粒子）。非线性光学过程应考虑为一个碰撞-排斥过程，而不是散射过程，因为相互作用机理可以以入射光子的湮没和出射光子的产生为基础得到有力的解释，这些入射或出射的光子通常具有不同的能量和动量，并被看作是不同的（离散的）光子。包含光子的机理解释需要量子力学模型以及电动力学以便恰当地解释光子-物质相互作用。例如，光子发射实验包括固体中处于束缚态的电子被激发到连续真空态的过程，这就是一个量子过程。然而，非光子的碰撞-排斥过程通常也可用经典或半经典碰撞力学作合理的解释。

21.1.4 综述的侧重点

上面几段文章已对将要考虑的主要因素作了简要解释。文献中大量报道了可用于表

征有机材料表面与界面特性的分析技术实例。分析样品主要由聚合物组成;因为这些毕竟是迄今为止最普通的有机材料,但是也有一些包括薄分子(表面活化剂类型分子)膜在内的特例。现在我们还局限于那些使用原子尺度探针的技术内,并且按轰击样品的探针粒子以及相应的被排斥或被散射的粒子对使用技术进行了分类,为了获取我们想要得到的样品特征的相关信息,在一些类型的探测系统中也对这些粒子作了分析。这样,红外吸收谱法便由一个入射红外光子和一个出射红外光子组成,而X射线光电子谱法由一个入射X射线光子和一个出射电子组成。有了入射粒子与出射粒子的分类,分析技术便可进一步细分如下:(1) 探测一个被外表面(指向输入探针)束缚的区域,它在低于外表面5—10nm或更小的深度内;(2) 探测一个大于5—10nm但一般不深于表面约1μm的区域,尽管有一些新技术可依赖于实现技术模式如透射红外谱法可探测块状样品。关于后一种分类,包括一项特定技术的选择标准即是考虑块体分析技术,也就是那些没有表面敏感性的技术,除非它们在近单层水平或更高水平下才显示出表面灵敏性,我们已对每项技术作了详细的讨论,以表示它们符合在21.1.2节中提出各种分析要求的能力。当然,这就意味着我们的检测在所有的分析中不管是对样品的哪一特性进行检测按要求都是定量的,这样,在所介绍的技术方法中,定量表示便经常出现了。文中谈到的更多细节信息归纳于表中。为方便起见,在表面表征领域,一般将各种技术以缩写简称形式给出。本篇综述采用的一些技术名词都归纳在名称与略缩表中。它们是按照无论在任何地方都可以明确使用的最普遍采用的用法选择出来的。我们以大量的文字对表面分析的不同方面作了介绍并列出了与之相关的仪器设备。作者可将此作为一般背景阅读材料。

21.2 表征技术的评述

• p. 667 •

21.2.1 总结表

为方便考察和对比大量分析技术的本领,将评述归纳于几个表中。在分析的表面类型中最重要的方面之一就是确切地了解将要探测表面的哪个深度区域,即什么是表面选择性。对大多数技术来说,在5—10nm的分析深度都会发生一种自然的间断,表21-1和表21-2就基于这一点对技术作了分类。表21-1中列出的技术可适用于分析表面顶层5—10nm或者更小的区域,即这些技术对处于此范围的薄膜或表面具有较好的灵敏度可提供可靠的信息。然而,我们应该意识到,正是由于这种表面选择性使得这些技术只限制在这种厚度范围内应用,若不将表面层剥离(如溅射等)就不能给出更深层次的信息。另一方面,表21-1给出的一些技术可获得顶端表面信息的同时获取更深层的信息,这样表面区域信息就会包含在整体信息内。在某些情况下,表面信息可从整体信息中提取出来,这要利用信号特征与探针-样品相互作用的深度区域之间的理论关系,当然,要保证具有足够的表面区域灵敏度以确保有效信号高于噪声水平。这样虽然后面所谈的那些技术不是表面选择性时,它们通常是表面灵敏性的。进一步的,尽管表21-2冠名为描述探测<1μm的技术,其中一些将要用来分析甚至更深一些在接近块状分析的限制之内的区域。最后,一些主要的参考文献与表格一起列于文中,以便读者能快速得到论题的细节信息而无需再去查找本篇综述中有关的章节。为了给读者提供一个较为精确的对各种技术相关能力的

表 21-1　仅可探测顶层 5－10nm 区域的技术

探针 入/出	名称	获得的信息	深度分辨率	侧向分辨率	定量能力	敏感性 (at. %)	深度剖面能力	选择的综述或文章
可见/可见	SHG	分子结构;取向	界面敏感	>10μm	是	亚单层	否	Zhang 等 (1992)
可见＋IR/ 可见＋IR	SFG	分子结构;取向	界面敏感	>10μm	半定量	亚单层	否	Bain 等, (1991) Vogel 和 Shen(1991)
X-ray/e	XPS	原子组成;化学群识别	0.5－10 nm	100μm－mm	是	$10^{-2}-10^{-3}$	是,有可变 的出射角	Powell 和 Seah (1990)
X-ray/e	VBXPS	分子结构	0.5－10 nm	100μm－mm	困难	亚单层	是,有可变 的出射角	Salanek(1985)
X ray/e⁻	NEXAFS	分子结构;取向	～10 nm	～mm		亚单层		Jordan-Sweet (1990)
UV/e⁻	UPS	分子结构	～0.5 nm	～mm	困难	亚单层	是,有可变 的出射角	Salanek (1985)
e⁻/e⁻	AES	原子组成	<10 nm	>5 nm	半定量	$10^{-2}-10^{-3}$	是,有可变 的出射角	Ramaker(1991)
e⁻/e⁻	HREELS	分子结构	～1 nm	>0.1 nm	目前不可能	亚单层	否	Pireaux 等(1990a) Dubois(1993)
e⁻/e	LEED	有序	～1 nm	～ mm		单层	否	Rous 等(1990)
e⁻/e	STM/AFM	形貌;电子态	原子表面层	原子尺度	是	单原子	否	Frommer(1992)
离子/离子	ISS	原子组成;分子结构	0.3－0.5nm	>150μm	半定量	$10^{-2}-10^{-3}$	是	Gardella 和 Pireaux(1990)
离子/离子	SSIMS	分子结构;组成	～1nm	>50 nm	半定量	$10^{-5}-10^{-6}$	否	van der Wel 等(1990)
原子/ 原子	HC 散射	有序	0.3－0.5nm	nm	否	单层	否	Camillone III 等(1993a)

比较,表 21-3 总结了这些技术的相对优点与缺点。表中的项目之一是分析中可能遇到的适用环境,这在实际应用的分析如那些包含生物的或化学环境的分析中是一个非常重要的因素。

· p. 668 ·

表 21-2 表面选择可达～1μm 的技术

探针入/出	名称	获得的信息	深度分辨率	侧向分辨率	定量	敏感性 at. %	深度探针	选择的综述或文章
X-ray/X-ray	GIXRD	分子结构,晶体取向	～nm	～cm	否		对于临界角膜表面选择≲10nm	Factor 等(1991)
X-ray/X-ray	XRR	浓度剖面,界面宽度	～1nm	～cm	是	单层	～300nm	Russell(1990)
X-ray/X-ray	XRF	浓度剖面	～1nm	～cm	是	单层	对于临界角模表面选择≲10nm	Bohn 和 Miller(1991)
UV-可见/UV-可见	SE	膜厚,浓度分布,界面宽度	～1nm	～mm	是	亚单层	对于临界角膜表面选择≲10nm	Collins 等(1993)
可见/可见	Raman	分子结构	～1—20nm	～1μm	通常不行	≳单层	对于表面增强模式表面选择性≲10nm	Bohn 和 Walls(1991)
可见/可见	SPR	膜厚;形貌	～1nm	～10μm	是	亚单层	～200 nm	De Bruijn 等(1991)
IR/IR	IRS	分子结构和取向	～50nm—1μm	～10μm	是	亚单层	对于临界角模表面选择≲1μm	Allara (1993)
X-ray/e	XPS 和溅射	浓度分布,一些化学信息	>10 nm	100μm—10mm	是	10^{-2}—10^{-3}	～μm	Schwamm 等(1991)
e^-/e^-	EELS	原子组成	100 nm 薄膜	～5μm	是	10^{-2}	<100nm	Briber 和 Khoury(1988)
e^-/e^-	TED	有序	<10nm 薄膜	近原子		单层		Strong 和 Whitesides(1988); Dorset(1991)
离子/离子	NRA	原子成分分布,界面宽度	～20nm	～mm	是	10^{-2}—10^{-4}	～μm	Chaturvedi 等(1990)
离子/γ ray	NRA	原子成分分布,界面宽度	～10nm	～mm	是	10^{-2} 10^{-3}	～μm	Endish 等(1992)

续表 21-2

探针入/出	名称	获得的信息	深度分辨率	侧向分辨率	定量	敏感生(at. %)	深度探针	选择的综述或文章
离子/离子	FRES	原子成分分布,界面宽度	~10~80nm	~mm	是	10^{-2}-10^{-3}	~μm	Sokolov 等(1989a)
离子/离子	RBS	元素浓度分布,元素识别	~30nm	~mm	是	10^{-2}—10^{-3}	~μm	Green 和 Dogle(1990)
离子/离子	DSIMS	浓度分布,化学的或元素的	~13nm	~μm	半定量	10^{-5}—10^{-6}	~μm	Russell 等(1989); Zhao 等(1991a)
中子/中子	NR	浓度分布,界面宽度	~1 nm	~cm	是	>单层	~300 nm	Russell(1990)

• p. 669 • — • p. 672 •

21.2.2 光子入射、光子出射

光子是传统的用来探测固态物质的光谱法或衍射法的基础,因此,对物质结构与光束作用于物质时的行为之间的关系的正确理解经历了一段很长的历史。在所有可能的地方将这些光子的相互作用应用于表面与界面的分析问题也是很方便的。然而,相对于离子和电子来说,光子作为最普遍的表面探针,在设计表面分析的实验策略时也带来了一些复杂性。这种状况可由下述事实进行理解,电子和离子束可在一个很宽的能量范围内并主要采用相同的原理即可产生,如通过电场加速带电粒子,而光的产生,从 X 射线到微波,可能要利用多种能源,如同步加速器,激光器,热丝以及调速管等。在许多既包含光子又有物质的实验中,出射会显示出一个能量(频率)范围,此时要将其分解为具有小的、给定能量要素(分解要素)内的粒子群以进行分析。

对于带电粒子,这可通过电场的控制达到,而对于光子,已采取了许多方法,从衍射光栅到作为迈克尔逊干涉仪,每种方法都具有依赖于频率范围的傅里叶变换光谱法基础的大量独特的变化。最终,与探测一个光子相比,用电子学法探测到一个电荷是一种容易得多的技术,事实上,对于非常高的灵敏度,光子是首先被转换成电子而后才被探测到的。基于这些对比因素,当纯粹的电磁探针与分析表面可较好地适合时,它便占有了有价值的一席之地。为了理解探针对表面的适合性,有必要首先了解一下实验的基本原理。

表 21-3 有机材料表面和界面分析技术的主要优缺点

名称	选择优点	选择缺点	可用环境
GIXRD	分子，原子原序	严格的样品要求，样品损伤， 通常需要同步加速器	空气和真空
XRR	无损深度分布 高精度薄膜厚度和形貌 极好的深度分辨率	数据解释困难，需要模拟 严格的样品要求， 需要其它实验补充结构	空气和真空
SE	无损深度分布 高精度薄膜厚度和形貌 电子结构 时间分辨率	数据解释困难，需要模拟 需要其它实验补充结果	液体、空气和真空
SPR	无损 高精度膜厚度和形貌 时间分辨率	数据解释困难，需要模拟 严格样品要求	液体、空气和真空
Raman	分子结构 化学键合	表面敏感性差 通常不能定量	液体、空气和真空
SERS	分子结构 化学键合 界面选择	需要高度特定化的样品	液体、空气和真空
SHG	分子取向，无损 界面选择性 时间分辨率	解释需要对样品的了解	液体、空气和真空
SFG	化学键合信息 无损的 界面选择，可以定量，时间分辨率	实验困难	液体、空气和真空
XRF	表面选择 无损的 精确的深度分布	严格的样品要求	液体、空气和真空
UV-可见荧光	表面选择性 无损 深度剖面	严格的样品要求	液体、空气和真空
IRS	极好的化学信息 无损 可以定量	较差的深度分辨率	液体、空气和真空
XPS	表面选择性 化学群信息 容易定量 样品损伤小，样品容易制备 可变角度的深度分布	化学信息受仪器分辨率限制 对单色 X-线样品带电	真空
VBXPS	表面选择性 化学键合信息 结构信息 样品损伤小 样品容易制备	谱线解释困难 需要计算 长数据分辨时间 定量困难	真空
UPS	表面选择性非常强 化学键合信息 没有样品损伤	谱线解释困难 需要计算 定量困难	真空

续表 21-3

名称	选择优点	选择缺点	可用环境
NEXAFS	表面选择性 化学键合信息 分子取向信息	需要可调的 X 线源 (同步加速器)	真空
AES	表面选择性 成像能力 极好的测向分辨能力	严重的样品损伤 严重的表面带电	真空
EELS	表面选择性 定量 对低质量元素敏感	样品损伤 样品制备困难	真空
HREELS	表面选择 化学信息 高度表面敏感	定量困难 严重的表面带电	真空
IETS	化学信息 高度表面敏感	需要低温条件 样品制备困难 应用非常有限	真空
STM/AFM	极具表面选择性 表面原子尺度成像	成像机理不完全了解, 定量解释困难 STM 不能对绝缘体成像 可能对聚合物和有机物 薄膜造成损伤 化学选择性差	液体、空气和真空
LEED 和 TED	分子和原子有序	样品损伤 要求导电基体	真空
RBS	通常无损深度剖面 容易定量 确定绝对浓度 直接数据解释	无化学信息 可能有一些样品损伤 对低质量元素敏感性差	真空
FRES	对 H 和 D 的检测极好 通常无损深度剖面 容易定量 确定绝对浓度 直接数据解释	只能探测有限元素 相对差的深度分辨率 有些样品损伤	真空
NRA	无损深度分布 非常高的深度分辨率 确定绝对浓度	只能探测有限元素 无化学信息 数据采集时间长	空气
ISS	高表面选择性 结构信息可能	无化学信息 定量困难 有样品损伤	真空
SSIMS	成像能力 高表面选择性 化学结构信息 高敏感性	定量困难 谱线非常复杂 表面带电	真空
DSIMS	高表面选择性 高敏感性 深度分布能力	固有的样品损伤 由于人工制样深度分辨率较差	真空
原子散射 NR	高表面选择性 分子有序 无损深度分布 极好的深度分辨率	实验困难 样品要求严格 需要中子源 采集时间长 经常需要氘化材料	空气

·p. 673·

为达到分析的目的，我们可以在一个有用的基础上以两类理论为基础去理解几乎所有带有光的实验。这两类理论是：(1) 两种能态之间辐射激发与湮没的量子理论；(2) 电磁波与绝缘介质相互作用的经典理论。第一类理论包括光的频率之间的光谱共振以及固体中量子能级间的能量分离，共振强度以相联的量子激发的有效截面或几率来表征。光谱信息揭示了相关联的结构特征，即确立了能态的位置及数目，例如，由振动光谱揭示的化学键的种类和对称性或由电子吸收谱揭示的共轭 π 键的数目。第二类理论考虑光的波长(动量)特性，处理光在传播途中在不同介质间界面反射引起的相干效应。我们以散射中心的不连续介质为基础对衍射实验进行解释，与光的波长不同，这里的散射中心是按周期性间距放置的；例如，在一个晶格散射～Å 尺度的 X 射线中的原子。然而对于更长波长的光，如在可见光区域，均匀强度材料对这些探测波长呈现出连续的平均性质，光学响应可以从材料的参数如折射率和电磁化率等方面来考虑。在辐射功率的典型(低的)能级上，一种材料的光学响应，例如对一个光滑表面的反射依赖于一种对电场振幅的线性响应，并可用所研究介质的一个具有频率依赖关系的折射系数值或等效地用其介电函数来作定量描述。从一般意义上来说，将折射系数和等效介电函数定义为如下频率依赖关系的复函数：

$$\tilde{n}(\omega) = n + \mathrm{i}k \tag{21-1}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + \mathrm{i}\varepsilon_2 \tag{21-2}$$

这两个量可由下面复数方程联系到一起

$$[\tilde{n}(\omega)]^2 = \varepsilon(\omega) \tag{21-3}$$

·p. 674·

关于 $\tilde{n}(\omega)$，实部用来解释效应如折射，虚部用来解释吸收(激发或消失)。介电函数的物理基础是相似的。具有吸收这个词就允许我们去处理光谱实验，实验中介质将包含共振能态系列以吸收相应频率的光。在光的高强度(有激光器时)光学响应将变为包括与电场振幅的平方项和更高次项相关的行为，这种电场振幅包括由不同频率的不同光子同时合成的强度。这些非线性响应给非常精细的光谱又增加了多样性，其中一些光谱对表面分析很有用，这一点将在下面讨论。

·p. 675·

光子探针的表面选择性由两方面决定，一是对固体靶表面区域上相互作用光的电磁物整体分布限制的能力，另一个是进一步将这些存在场的相互作用过程定位于一个更特定的表面区域的能力。第一种机制是相当普遍的，而第二种机制则是高度专业化的，并决定材料的非线性响应。一般说来，对于一个具有光谱的平面表面的介质，一个有用的拇指规则是电磁场在表面被定位程度不可能优于与探测光波长的主要部分相等的深度之内。在最简单的实验中，通过介质传播的光将无限度地持续进入介质，它被吸收除外，因此不具有表面选择性。如果光被表面反射，一部分波也会透射入介质，由于折射和透射是成对的，亦即它们是一起发生的事件，在介质深处的透射束的行为，如受到一些物质的再次反射或吸收，将影响光的反射。这可由图 21-2(a)来描述，一束强度 I_0 的光入射到材料 1 与 2 的界面上，产生一束强度为 I_{1R}的反射光，出射角 ϕ，以及强度为 I_{1T}的透射光。示意图表明折射系数比 $n_2/n_1>1$，因为介质 2 的透射束被折射后与表面法向的夹角比入射角 ϕ 更锐利(Snell 定律)。这样，在简单的反射中没有特殊的表面选择性，因此，也就使得在块状固

体上的简单光谱测定如一片聚合物的红外反射光谱，只有首先抽取一个大的连续体信号才会对表面分析有用。然而，有这样类型的实验，光可被导向沿着两个相邻的平面介质之间的边界，使得被称为损耗波的被束缚的电磁场穿透入低入射率的介质到达一个稍微小于光波长的深度。这个过程示意图见图 21-2(b)，其中光在介质 1 与 2 的边界上受到反射。同图 21-2(a) 一样，这种情形下 $n_2/n_1>1$，但现在光束是在介质 2 中传播。当入射角大于临界值 ϕ_c 时，透射强度 $I_{1T}=0$，光的电场距离相界呈指数形状衰减，如图中阴影部分所示。图 21-2(c)示出了电场的平方值与距离的关系曲线，其对距离的一般关系式如下：

$$\frac{\langle E_z^2\rangle}{\langle E_{z0}^2\rangle}=\mathrm{e}^{\;d_p 2c} \tag{21-4}$$

其中，$\langle E_z^2\rangle/\langle E_{z0}^2\rangle$是距离相界界面 z 的电场均方值对界面上的电场均方值的比值，c 是常数，d_p 是穿透深度，可用下式表示：

$$d_p=\frac{\lambda}{2\pi n_1}\left[\sin^2\phi-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{21-5}$$

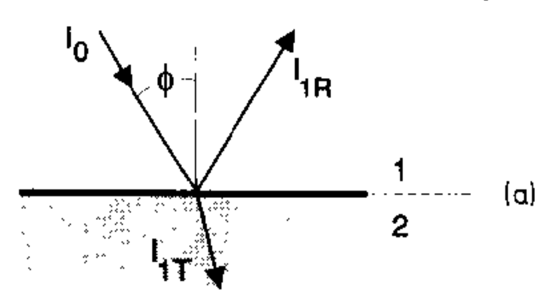


图 21-2 一个光子探针的表面选择性示意图

其中 λ 是入射光波长，n_1 和 n_2 是相邻介质的折射系数(通常为实数)，ϕ 是入射角。在这样的构造下，我们可把具有低系数的介质作为研究对象，使得介质中一定深度的区域可以有选择性地探测。依赖于损耗波的实验包括 XRF，SPR，波导拉曼和内反射 IRS。其变化范围由 X 射线到红外区域，并相应地在～10nm 到～1μm 尺度内观察到表面选择性。然而，我们很有必要认识到，这些实验对材料具有很强的依赖性，因而使得许多设想的特殊的实验不能实现，因为待研究的材料在我们需要的波长区间不具备必要的光学性质。在大量可能的组合中目前只报道了相对极少数量的有用的实例，而且特别地，X 射线实验还是很有限的，尽管这类实验显然是最值得要的，因为它使得 nm(纳米)尺度的表面选择性成为了可能。

虽然，如上面所指出的那样，由于光通过样品时被分散的趋势使得没有特定的表面选择性。但是，利用这种光的分散对样品结构的极度敏感性并通过测量光束对样品的反射率和/或透射率作出结构特征的定量分析还是可能的。原理较简单，主要依靠波通过层状介质传播的两个基本性质。第一个性质是光在样品的每个界面或材料的相界上都有将一部分强度分配给反射与透射的禀性，如图 21-2a

所示。在任何光学实验中，分配的精确度 I_R/I_0 和 I_T/I_0 决定于两个相邻相之间的折射系数差、光的波长、入射角和入射束的极化方向。第二个性质就是干涉的鼠性。这个现象可简单地描述成图 21-3，它描绘了一束光进入衬于无限大基体的薄膜(第二相)。光束与样品的完整相互作用可由弥漫于整个结构中的驻波这个角度来理解，在薄层内，我们可以将这种相互作用勾画成光束在相界面内的多次反射而产生了相长干涉和相消干涉效应，从而调整了整体出射光束的强度。这些干涉效应的准确结果决定于介质的折射率和薄膜的厚度。因此，如果我们确定了实验变量，亦即入射角和波长，那么整体反射率就直接与薄层厚度和折射率相关。一个类似的图示可适用于多分子层。这些类型的测量和关系是 XRR、SE 和几种类型的 IRS 实验的基础，其一般原理是强调对所有光与冷凝介质相互作用的实验的定量解释。值得指出的是，用来解释数据的基本等式适用于所有波长，从 X 射线到无线电波的频率。

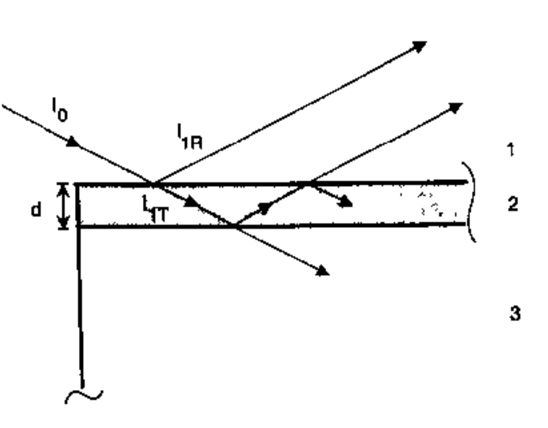


图 21-3　光从一多分子层介质上被反射的示意图

• p. 676 •

本综述中定义了实验的灵敏性完全决定于测量的信噪比，前提是整体信号的部分是由研究物体表面区域上获得的。对于几乎全部下面要讨论的光子入射、光子出射技术，若提供最好的仪器，信噪比是足够利于探测表面层即单层产生的信号数量。在许多情况下，单层部分的信号是很容易探测到的。正如所料，问题通常是很简单的，没有相应的表面选择性表面信号对比就很低，即体信号掩盖了表面的贡献。

光子技术的一个总体优点是对于敏感的有机材料表面光束的破坏性要比离子和电子束要小得多。这可如下理解，光子具有与一般物质截然不同的动量性质，它不会发生像在原子或离子溅射中那样的弹性碰撞而剥离材料。因此，除非光子被一些量子激发过程所吸收，否则它将通过材料而无能量损失。然而，即使在光吸收型材料，能量也是快速地以热和独特的不致加热材料而引起损坏的光束强度形式在确定的区域消耗掉。上述所说的光子技术的优点也有例外的时候，那就是用于表面散射的由具有极高流量的同步加速器产生的 X 射线、应用于非线性光谱术和在辐射频率具有化学敏感性的材料的高功率激光束。在这些情况下，引起材料损坏的是过量的二次电子发射，局部加热和直接的化学反应。

• p. 677 •

光子技术的一个特殊缺点是其侧向成像能力因光的衍射性质而有所限制。因此，一束光若使用普通的远场镜片(聚焦镜片置于距离样品的许多个波长的距离处)，就不可能被聚焦到比光的波长小得多的一个点而同时不引起不必要的各不同角度的衍射束。这对 X 射线是造不成问题的，因为毕竟其波长在埃的范围内，但对于可见光和红外辐射这个最有价值的光谱波长范围，光束被有效地限制在 μm 尺度内。相比之下，一离子束(液态金属)的最佳成像能力约 0.05μm。X 射线的最新发展可容许与有机材料成像相匹配的分辨率。

作为最后一点，光子的原位分析能力可为如下情形提供一个明显的优势：表面分析需要在直接曝露于液体或气体环境中的状况下进行，例如电化学、生物学、或催化系统。光子

不能像离子束或电子束等粒子束那样，在进入这样的环境时随着能量损耗而被有效地散射掉，所有频率的光子都能透射入很长的距离，除非所研究的频率内，介质恰巧是有很高的吸收性。特殊地，X 射线和光学频率可以有效地透射入大部分的气体和水等液体，这些都是非常重要的介质。因此，在这些频率内操作的技术如：GIXRD，XRR，XRF，SE，SPR，拉曼和非线性光谱术就可优先用于表面的原位研究中。另一方面，在红外区大部分液体和气体具有很强的吸收带，例如水，因此原位红外光谱法局限于具有吸收率小的溶液或气体，以及吸收特征谱之间极有限的频率区或使吸收最小化的非常短的路径长度。

对于上述讨论的有关原理的详细解释读者可参阅如下文献：Born 和 Wolf (1992)；Harrick(1967)；Debe(1987)；Jeh(1988)；Parikh 和 Allara(1992)。

21.2.2.1　掠射式入射 X 射线衍射(GIXRD)

· p. 678 ·

许多年来，X 射线已成为材料结构分析最主要的技术之一，并已达到了实验室实验标准化。然而，将它应用于表面及薄膜材料仍需更深入的努力，因为与块体实验相比，它们的散射中心的数量显著地下降了，并且所研究的点阵空间经常是平行于表面，即它们是在一平面上的，这就要求 X 射线束要以极其接近 90°的入射角(参考图 21-2)掠过表面。这些特性要求高质量的 X 射线光学设备和高强度、非常准直的 X 射线源以及非常平滑的表面。因此，人们常考虑使用同步加速辐射，尽管在某些情况下可以使用旋转阳极。虽然在无机材料上的应用已经很完善了(Feidenhans'l，1989)，但在有机材料上的应用却已落后了，因为若想成功地分析有机材料要满足的要求要比无机材料高得多。一个主要的原因是大多数有机材料由处于元素周期表中低族部分的元素组成，这些元素的散射有效截面相对较低。另一个原因是在许多有机材料的 X 射线照射中所遇到的较低的损伤阈值。尽管有这些严格的要求，GIXRD 在块状有机物、薄膜和单分子层等方面的应用仍在不断扩大。已经表明，对于确定块体材料近表面区域的分子取向和晶体结构，GIXRD 是一个非常有用的方法(Buckley and Taylor，1984)主要问题是如何以最小的干扰从块体衍射谱中获取一个表面选择的衍射信号。一般地，表面选择性由下述原因造成：一束入射强度 I_0 的 X 射线在材料中通过长为 l 的路程时，其强度将衰减为 I，如下式(Buckley 和 Taylor，1984)

$$I = I_0 e^{-\mu l} \tag{21-6}$$

式中，μ 是与适宜的 X 射线波长有关的特定材料的线性吸收系数。进一步讲，产生一个衍射信号的有效深度可通过改变入射角而变化。X 射线的一个特殊用途就是经过 X 射线的一个频率范围，许多材料显示出比在空气中稍低一些的实数折射率值。这样，由于空气是一个折射率较高的介质，便存在一个临界角，在高于这个角度时便发生了全反射并有一个损耗波穿透入材料中，如图 21-2 中把介质 2 视为空气时所示。因此，对于在 ϕ_c 值以外的任何角度，衍射只发生在由有效穿透深度控制的区域内(等式(21-5))。Factor 等人(1991)表明，对于波长为 0.1558nm 的 X 射线辐射，其在聚酰亚胺这种聚合物上的穿透深度 $d_p(\phi)$ 由 5.0nm 变化到 10nm，以使入射角通过临界角 ϕ_c[参照等式(21-4)和(21-5)以及图 21-2]。

· p. 679 ·

各种类型的样品都已采用 GIXRD 分析过，从聚合物(Buckley 和 Taylor，1984；Fac-

tor 等，1991)到Langmuir-Blodgett(LB)自组织单分子层和附于固态基体上的活化剂类型的薄膜(Amador 等，1993；Pachence 和 Blasie，1987；Fenter 等，1991，1993；Seul 等，1983)以及位于空气-水界面的表面活化剂和类脂膜(Langmuir 膜)(Barton 等，1988；Tippman-Krayer and Mohwald，1991；Wolf 等，1988)。这些研究获得了大量有关这类薄膜以及单分子层的平移对称性和晶格空间的细节。最近报道了一个对聚合物研究较好的例证(Factor 等，1991)，是有关 polymide [poly(pyromellitiodianhydride oxydianiline)；PMDA-ODA]的近表面结构分析，研究表明，在近表面区域衍射条件下，出现了晶态 PMDA-ODA 分子的特征衍射谱，并且这种有序化延伸至样品内达～9.0nm。此外，有关平行于薄膜表面的分子的侧向记录也延伸至相对较长的距离～15.0nm。因此分析表明，表面区域显示出高取向和有序的聚合物链。由于几乎不再有其它方法可如此直接地获取有关表面区域有序化如此详细的信息，因此我们可期待诸如此类的研究结果还会不断出现。然而，应该指出的是，要使技术具有可行性，保证待研究样品非常光滑平整是很有必要的，只有这样才能获得成功的结果。

21.2.2.2　X 射线的反射(XRR)

除了利用 X 射线产生衍射花样外，我们还可利用其简单的反射测量法精确地确定平行层以及薄膜结构如光滑基体上的聚合物膜的物理特性。这些特性包括层的厚度、密度和界面粗糙度，这些特性在包含薄膜样品如衬于光滑基体上的聚合物和液晶等材料的研究中都是非常重要的。

该方法需要精确测量来自平行层薄膜样品的 X 射线的一束平行光的反射率与角度的依赖关系。其基本原理在主章节的开始已进行了讨论并概要地体现于图 21-3。由于每个相界上反射-透射比对折射率(n)的依赖性以及样品中存在多层面引起的干涉效应，样品的总反射率决定于入射角度以及 X 射线的波长，正如层的厚度及其折射率对反射率的决定作用。与光学和红外频率相比，这是一个非常有用的简化。由于反射率只是一个已知数，还有几个未知数因此需要在一系列角度进行额外独立的实验。从图 21-3 可以看出，为了允许在层内有较大的 X 射线波的干涉效应，选择在层内引导路径长度的 ϕ 值是很有用的，这路径长度大约或等于 X 射线的波长。对于非常薄的膜。例如单层体以及短波长的 X 射线，很明显这就要求角度非常接近相切态并接近临界角度(即发生全反射的角度)，临界角本身在 X 射线频率内就非常接近相切态。这种设置对样品又作了限制，样品必须极其光滑和平坦以保证光束能扫过而不引起散射或大角度范围的反射；尽管与 X 射线波长相当的或比之小的极少量的表面粗糙度一般还是可以承受的。实验最好在同步加速器上进行以获得较好的信号，但对于高质量的样品，在旋转阳极源上也能获得可接受的结果。

对于非常理想的样品，层厚的测量可达到非常高的准确度。以～1nm 的分辨率测定聚合物薄膜的表面粗糙度、膜的总厚度和界面宽度已成为可能(Foster 等，1990)。然而，由于不同聚合物之间电子密度存在相对小的差别以及典型的石英玻璃片等支承材料，反射率-角度曲线对膜结构的变化会显示出较弱的敏感性。为了有效地采用 XRR 技术分析聚合物的界面、界面的组元之一应包含较重原子以利于传递各相之间明显的电子密度差别。例如，Stamm 等人(1991)已利用 XRR 研究了聚异丁烯酸甲酯与聚乙烯吡啶之间的界面，而 Zhao 等人(1991)则研究了聚苯乙烯-聚溴代苯乙烯系统。Wasserman 等人(1988)则

利用 XRR 测定了硅基体上烷基硅氧烷的自组织的单层的厚度及密度分布，并将这些研究推广应用于吸附液体覆盖层的表征(Tidswell 等，1991)。图 21-4 表示的是氧化硅基体上具有不同链长的烷基硅氧烷单层 XRR 曲线。最近，Reiter 等人(1991，1992)利用金属与有机材料电子密度的巨大差别研究了热蒸发的银与 Langmuir-Blodgett 膜之间界面的形貌。有关 XRR 在聚合物表面和界面分析中应用的详细讨论读者可参考 Stamm 等人(1991)和 Russeu(1990)近期发表的文章。

· p. 680 ·

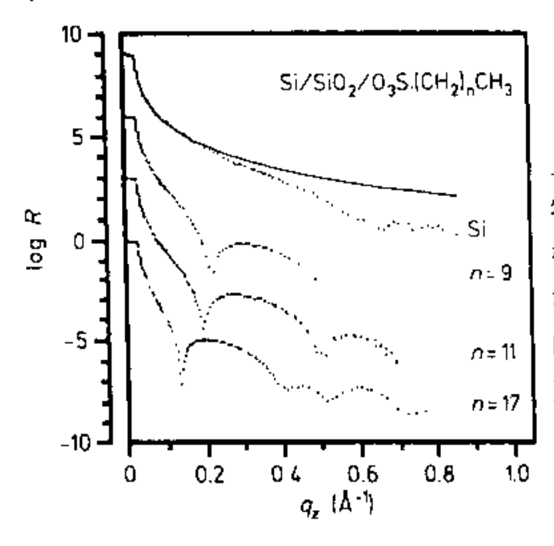


图 21-4 从以硅-二氧化硅为基体的烷基硅氧烷单层上反射的 X 射线强度 R 对由反射而引起的光子的动量变化 q_z 的函数关系曲线。单层由烷基三氯硅烷，$Cl_3Si(CH_2)_nCH_3$ 制备而得。图中实线为对非常光滑的硅基体计算所得的 Fresnel 反射率 R_f

21.2.2.3 光谱的椭圆对称性(SE)

在 XRR 技术以及许多其它在透明样品上使用光束的定量分析技术中，通过一系列特定的已知条件所测得的一个薄的平行层结构的反射率的精确值，可计算出样品的某一种性质，或者是一个层的厚度、或者是一个层的折射率，前提是要其它所有的性质都已知。如果一个膜层变为吸收性的，那么折射率就有两部分，实部和虚部(在等式(21-1)中的 n 和 k)，于是 $\tilde{n}$ 的值就不能仅由一个实验来确定了。椭圆对称性就是通过在每种测量中提供已知而克服了这个问题的一项技术(Azzam and Bashara，1977)。额外的信息是通过追踪偏振而获得，亦即追踪在反射前和反射后光的电矢量方向，这一点不同于通常的仅以强度为基础的反射率的测量方法。偏振的变化可由如下方法测量：在样品前方与后方都放置偏振器，光束强度的变化可作为不同方法的偏振器角度的合成值的函数而测定。如果将椭圆对称测量法与入射波长或入射角的系统偏差相接合，那么便可对一个给定样品作出大量的独立的观察，并有机会详细分析样品的结构，包括诸如界面粗糙度空隙量和密度梯度等特性。在前人的工作中，椭圆对称法在紫外-可见光区间内得到了发展，因为高精密的光学元件在这些波长间的设计达到了最优化，并且许多固体在此区间有重要的电子谱。基于后一点，我们主要的选择是系统地改变波长以获得椭圆对称谱(Aspnes，1976)，但对于变化的角度做的工作还很有限(Woollam 和 Syder，1990；Debe and Field，1991)。在最近的发展中又有新型仪器出现，它们可在零点几秒钟内获得完整的大部分可见光区的高精度光谱(Collins，1990)。由于光的较长波长的存在，紫外-可见光探针对薄膜结构细节的灵敏度从本质上要低于 X 射线探针，后者的探针波长与临界膜尺寸在同一量级，例如，对于纳米尺度的薄膜来说，层厚度与界面粗糙度。然而，相对于在短波适用的较为简单、精确度不够高的反射测量法，紫外-可见光椭圆对称法具有的极高精确度和两个已知条件有效地弥补了其较长的波长。

· p. 681 ·

单个波长椭圆对称法已成为测量光滑固体基体上的有机膜厚度的标准方法，并已有大量的应用例证，如自组织单层、Langmuir-Blodgett 膜和薄聚合物膜(Ulman，1991)。然而，对于无吸收性的单层以及厚膜，由于光在这些厚区域具有光学时差的属性，因而仅靠测量一个单一波长无法确定膜厚以及实数的折射率(Aspnes，1976)。这个问题一般通过假定膜的折射率与块体材料的折射系数相同而作近似处理(Allara 和 Nuzzo，1985；Porter 等，1987；Wasserman 等，1989)，此假设对于变厚度膜通常可得满意的结果。很明显，SE 法比单个波长测量的一个小优势在于它获得了大量的独立测量，这些对于要获得的膜厚度是多余的。这样，在计算中就可得到高度改进了的统计资料(Collins 等，1993)。采用 SE 分析聚合物混合物中薄膜内的相偏析也已见报道(Sauer 和 Walsh，1991)。

椭圆对称法在紫外-可见光区一个有用的优点是测量方法实际上不受包围样品周围的液相存在的影响，这明显地指明，液相介质必须具有一个与所研究的膜不同的折射系数，以便存在一个光学界面。一些科研人员还尝试采用原位单个波长测量法去获取吸附聚合物膜的厚度值及析射率，但只获得了一些有限的结果(Kawaguchi 和 Nagata，1991)，还有人尝试利用由棱镜装置产生的损耗波探针，将分析定位于近表面区域，从而测定吸附于表面的聚合物浓度梯度(Kim 等，1989)。对这种成分分布图实验分析的理论考虑已有报道(Charmet 和 de Gennes，1983)。

· p. 682 ·

SE 法的最大优点体现于当膜具有非零的虚光学函数时(一般地，椭圆对称常用介电函数而不是折射率)，这时就产生了光谱。一个特殊的用途还体现在当材料的光学函数已由独立测量得知，并且 SE 谱可以用于精确测定膜的厚度和微观结构时。这种处理方法对于氮茂在金电极上的电化学聚合反应，采用 SE 法以～50ms 的分辨能力测定了薄膜中的形核以及生长过程的实时演变(Kim 等，1991)。这项研究是 SE 法具有原位和时间分辨能力的良好例证。基于这类实验，表明 SE 具有很好的应用前景，尤其是对于时间分辨的 SE 法，可用于解决包括对有机薄膜的物理结构进行定量表征等的大量问题。

21.2.2.4 表面等离子共振(SPR)

表面等离子共振是一种非常独特的光学效应，它包括在一个范围很窄的实验条件下将一束光耦合到金属薄膜内，并使反射率有一个剧烈的改变。为了产生这种效应，实验中的金属必须在所用光的极窄的频率范围内具有光学功能[式(21-1)和式(21-2)]。光在膜内的耦合可由几种途径实现，最普遍的方法是使用连接放置的具有合适的折射率值的棱镜，通过损耗波(图 21-2)产生耦合，并使用具有光栅形体的金属膜以通过光栅模式进行耦合。然而对于薄膜分析，只有以棱镜为基础的耦合方法是较简便的。采用这种方法产生一个表面等离子最简单的途径就是在一个透明的、折射系数相对较高的棱镜背面覆盖上一层适宜的金属薄膜(～50nm)，而后使一束具有恰当频率的光在棱镜中传播，这样光就会在背面反射，并以一个可控制的角度进入棱镜的表面(金属-棱镜界面)。当这个角度变化时，反射率就会缓慢地变化，直到达到一个非常窄的角度范围，此时反射率发生骤降。经过这个区域，反射率又恢复到较高的数值。发生骤降的原因是金属的电子与光经历了一次共同的振荡，这种响应又被称作表面等离子极化声子模式或表面等离子共振，它要求与界面平行的光传播矢量的向量具有一个很特定的值，就如同采用棱镜的光学性质和金属膜

的方法所测定的、以及采用光的频率方法所测定的值一样。通过调整入射角我们可调节波矢向量的大小。该实验的价值在于等离子共振峰的精确角度对金属膜上的任何覆盖层乃至于对单层的厚度都是极其灵敏的。基于这种依赖关系，按照经典电磁学理论，可根据峰位来确定与之相附的膜的性质，尤其是膜的形貌、厚度和密度，与椭圆对称分析相似。更深一步讲，金属表面存在的电场是一种衰减的损耗场，因此SPR效应即具有表面选择性又具有表面灵敏性，其作用范围按光的波长来标度，与损耗场通常的穿透深度相似，对可见光来说约～100nm或更长。由于可见光的参与，实验可在多种无吸收性的液体，如水中去进行，因此原位分析也就成为可能。在此基础上，人们还开发出了将SPR法用于监测分子和聚合物在金属表面的吸附作用的功能，但目前所用金属还仅限于金(Au)和银(Ag)(Pollard和Sambles等，1987；Zhang等，1987；Herminghaus和Leiderer，1989；Huang等，1989；Mayo和Hallock，1989；de Bruijin等，1991)。近期的发展中还包括使用成像镜片以提供空间分辨率约达10μm(Kooyman和Krul，1991)。而今SPR效应还被用于探测生物分子(Lofas等，1991)。SPR分析法的一个突出优点在于使非常好的时间分辨能力成为可能，因为表面等离子可在极短时间内产生并被探测。实时分析可在秒的尺度上实现(Mayo和Hallock，1989)，这一点是非常有用的，例如，它可用于纳秒(nanoseconds)尺度上的大分子吸收过程(Herminghaus和Leiderer，1991)以及薄膜中光感应的弛豫过程。SPR分析法的另一突出优点是光学波长的光通常不受溶液的影响，因此原位分析是可能的。从这个观点看，我们可期望它在分子和聚合物膜的原位实时吸附作用的研究领域具有更广泛的应用，当然，这里要求使用薄的惰性金属膜作为合适的衬底。

· p. 683 ·

21.2.2.5 拉曼光谱术和表面增强拉曼光谱术(SERS)

标准拉曼光谱术

拉曼光谱术是一个散射实验，某种频率的光子从靶固体上散射并产生频率发生漂移了的出射光子，出射频率比入射频率具有或正或负的漂移，漂移量大小恰等于靶材料的特定能级间跃迁的等效能量。图21-1描绘了一个基本实验。在标准拉曼散射中，被散射的光具有很宽范围的角度(图21-1中的ϕ_{os})。因此，为了放大信号，光必须被从这个宽视角中汇集起来并有效地聚焦在探测系统中。拉曼效应在紫外线到可见光频率区间内最为明显并且也很有价值，因为光的频率漂移主要由散射材料中振动能级的激发而引起，这些能级的能量对化学键合结构是非常敏感的。基于这点来考虑，拉曼光谱似乎应该给出与红外光谱相同的信息。然而二者并非等效，因为它们的光谱选择规则不同，这个规则决定着光谱中出现的某个特殊能级跃迁的几率。从这方面考虑，我们可得出一个最有意义的归纳，即一般说来所观察到的拉曼模要比红外谱少，并且拉曼模主要产生于材料的有序和对称性等特性，而红外谱则对此类特性不太灵敏。因此拉曼谱便是对红外谱有用的补充，并很适用于对有序材料的分析中。然而，在对表面和薄膜的应用中，拉曼光谱术却遇到了严重的问题并限制了它在该领域的推广。主要的问题是其极小的散射截面，通常只有约$1/10^6$的分子可产生一个拉曼出射光子，其余的全部从入射频率散射掉了(瑞利散射)。这种特性导致极差的表面灵敏性并且只能通过探测散射光子极低的噪声以及由激光源产生非常高的入射强度才能克服。然而，为防止样品损坏后者要有个限度，因此人们便通过优化探测系统

取得了一些有用的改进。一些研究小组已报道了利用非常先进的多通道探测系统观测到的有机分子的单层灵敏性(Dierker 等,1987;Perry and Campion,1991;Pemberton 等,1990;Bryant 和 Pemberton,1991a)。进一步讲,许多材料都显示出固有的荧光背景辐射,它会干扰拉曼信号的探测,因此只有很有限数量的材料可被用来分析散射体的低级状态,如上面所讲的单分子层尺度内的实验。然而,当膜的厚度增大为几十个纳米或更厚时,我们可期待获得整个膜的拉曼谱的成功机会也在增大。在这方面,另一个主要的问题是表面选择性的缺乏,这在光子入射、光子出射的实验中也是一个典型的问题。举例来说,激发一个典型的固体聚合物,它将产生一个来自材料深度范围内的信号,考虑到其表面灵敏性较低,可视信号中没有可分辨到的表面层的贡献。为克服这类表面选择性的问题,我们可尝试在边界上贮有激励电场,具体作法是利用棱镜内内反射的光产生一个损耗波,如图 21-2b 和 c 所示那样。已有报道有关薄的有机膜的拉曼光谱对板状波导几何条件的应用,其中聚合物膜涂覆于波导表面(Rabolt 等,1981;Zimba 等,1991;Miller 等,1987)。一般说来,我们可通过这种方法获得厚度为几十个纳米的膜的光谱,对于更厚的膜,由于损耗波被固定于激励光波长的几分之一深度内而限制了光谱的获得。有关为获得薄膜的拉曼光谱而采用的多种处理方法可见综述文献(Bohn and Walls,1991)。

• p. 684 •

因为拉曼光谱术几乎总是包含可见光,因此它在原位分析方面也具有潜在的优点,这是由于大多数液体在此频率范围内都是高透射性的。它在一种电化学环境下的应用已有报道(Shannon and Campion,1988)。可见光的应用意味着侧向成像本领在分辨率约 0.5μm 即入射光的衍射极限范围内应是可行的。拉曼光谱仪已商业化,但通常那些高度会聚的镜片与我们的要求不匹配,我们要达到的目的是获得高的表面灵敏性,尤其是对于单层级别的,或是用损耗波几何条件获得表面选择性。

<u>表面增强拉曼光谱术(SERS)</u>

上而我们讨论了标准的以光学镜片为基础的方法,用以提高拉曼散射的表而选择能力和表而灵敏性,这些方法并未提供我们通常很需要的一种有用的表面和薄膜分析手段所应达到的效能水准。然而,最近又发展了被支承薄膜的散射强度的依赖性与衬底的特定电子结构和表而形貌的函数关系,这极大地提高了表面灵敏性和选择能力。这些发展又引出了以样品为基础的方法,称作表而增强拉曼光谱术(SERS)。在这种方法中,各种分子形式吸附于某种导电性优良的粗糙金属表面上,其拉曼散射的有效截面与普通的拉曼散射有效截面相比被增强了 10^6(Allara 等,1983;Boerio 等,1991)。各种分子形式的增强拉曼散射已在多种类型的金属衬底包括 Au、Cu、Ag、Al 和 Li 等上面观察到。人们还发现,SERS 具有很好的表面选择性,许多观测表明,信号只能从那些距离金属衬底几个单层范围内的分子上获得。然面应该注意到的是同时普通拉曼光谱还会出现,因此当一个膜的总厚度增大到大于～100nm 尺度的值时,来自整体膜的普通拉曼散射信号也将开始被观测到。然面,在这种约束内,SERS 仍被认为具有高的表面和界而灵敏性(Allara 等,1983;Venkatachalam 等,1988),并且是一项理想的分析适宜于金属表面上有机物的吸附作用的技术(Bukowska 等,1991)。SERS 已被用来研究各种问题,包括金属表面的腐蚀阻滞作用(Bukowska 等,1991;Xue 和 Zhang,1991),金属-聚合物的粘着性(Boerio 等,1991;Tsai 等,1991a)以及金属衬底上分子的取向和形态(Xue 等,1991;Tsai 等,1991b;Tsai 等,

1992)。最近 SERS 还被用于研究聚合物-聚合物界面的相互扩散(Hong 等,1991)以及金属衬底上单分子层的自组织(Bryant and Pemberton, 1991)。SERS 比其它表面灵敏的分析技术的优点之一就是在分析中不需要真空,因此可以在各种液体环境中进行原位分析。SERS 的一个主要缺点是根据其原理,它需要非常特殊的衬底,仅有的一些较有用的选择就是货币合金、Cu、Ag 和 Au,它们要有非常粗糙的表面或者将其以团簇的形式沉积于一个光滑表面如玻璃上。在这两种情况下,其形态特征的典型长度尺度要在~5—50nm 的数量级内。与光滑衬底相比,这种粗糙度通常会阻止定量的工作并干扰覆盖层膜的有序化和组织方式(Knoll 等,1982)。基于这一点我们可看出,只有当所研究的样品符合 SERS 的严格要求时,SERS 才可偶而被用于表面分析。

• p. 685 •

21.2.2.6 非线性技术:二次谐波生成(SHG)和累加频率生成(SFG)

在过去的十年左右,人们发现了大量的很有趣并且非常有用的光学效应,其基本原理来源于与人射光强度的非线性函数关系(Shen,1984)。由于更高次函数关系的结果,采用激光辐射以提供相对于普通的线性过程更明显的足够的光强度是必要的,这里提到的普通的线性过程是大多数普通光谱术和光学效应的基本依据。许多人曾尝试将这些非线性技术应用于有机材料的表面与界面的分析,但至今唯一合理的应用似乎当属二次谐波生成(SHG)和红外-可见光累加频率生成(SFG)。下文中的讨论将局限于这两种技术。SHG 和 SFG 的原理及应用目前已收录于许多文献资料内,有兴趣的读者可参考其详细内容(Anderson,1993;Eisenthal,1992;Vogel 和 Shen,1991;Corn,1991;McGlip,1990;Shen,1989;Richmond 等,1988;Chemla 和 Zyss,1987)。在对有机材料的界面表征方面,两种技术都有显著优势,因为它们都具有无损伤性、界面选择性、亚单层灵敏性,可在气体和液体环境下进行原位分析,并且在纳秒到次纳秒时间尺度上具有时间分辨能力。SHG 实验比 SFG 实验操作容易得多,但对于材料分子结构的分析前者可提供的信息比后者少得多。

• p. 686 •

在 SHG 实验中,一激光束以某一选定频率和足够高的入射功率直射在一个平表面上,相当一部分的激光束以具有加倍频率的光被发射。用一个滤光镜或单色仪将加倍了的光束与具有原始频率的、高强度的反射束分离开,然后测量加倍光束的强度。此外,也可监测入射和出射光束的电场偏振效应。对于一个给定的入射强度,出射的加倍光束强度随着导致光学响应的组分分子团的电子结构的变化面变化。基于这一点,适用于 SHG 实验的材料必须要具备三个特殊的性质。第一,如果分子团的电子结构是各向异性的,那么 SHG 响应将决定于样品表面处分子团的取向,利用该效应可确定界面分子团的分子取向,尤其适用于强感应的、各向异性的发色团,如—NO_2 和—C≡N 等被置换的芳香族化合物。第二,由于与入射电磁场强度有关的二次项光学响应具有固有属性,因此只有以某种方式组织的集团才能引起 SHG 效应,该方式要求每个集团周围都各向不等,亦即,应是一种非中心对称的排列(距离集团 x 处的环境与 $-x$ 处的环境不同)。当然,这种结构要求在非中心对称的晶体中是可以满足的,但最重要的是,它能够在界面处满足,因为根据其定义,界面集团的每一侧都必须有一个不同的环境。即使在界面层上存在一个厚的覆盖膜,只要覆盖膜不具有中心对称的组织形式并且只要它相对于人射光与出射光是透明的,那么界面选

择性便依然有效。因此SHG是极少数的几个可通用的界面选择性表征技术之一。从这点考虑可看出，无吸收液相的存在可直接适用于原位探测，这也拓展了包括气-液界面在内的界面分子结构的研究(Eisenthal，1992)，例如在Langmuir膜中(Vogel and Shen，1991)，以及液-固界面，尤其是在电化学系统中(Corn，1991；Richmond 等，1988；Campbell 等，1990)。第三，SHG响应正比于表面或界面上响应分子团的数量，这样就可进行涂层的定量检测，例如在电化学界面(Corn，1991)。在这方面，只要本征二次项光学响应足够高，该技术便通常具有亚单层灵敏性的能力，这种状况通常很易适用于具有可极化电子云的芳香族集团和共轭集团。最近SHG在界面分析方面的应用还包括聚合物多层LB膜的热弛豫效应(Senoh 等，1990)。

• p. 687 •

在SFG实验中，一个固定频率的可见激光束和一个可调的红外激光束被叠加在一个界面上，在适当的条件下，光将以两个入射频率的累加频率由此界面发射。这种累加频率束的强度被测定，并且当可调红外光束的频率与被照射材料中一种振动模(共振状态)的红外和拉曼激活跃迁频率相匹配时，还可观测到累加频率信号强度的变化。这样，SHG实验就可提供相互作用材料的一种振动光谱，它在这方面的表征要比SHG有用得多。然而，SFG实验要求入射激光束强度相当大，因此便采用了具有合适的峰值功率的脉冲光束，这个要求比SHG要困难得多。既然SFG和SHG的所有物理原理都相同，就可断定SFG也具有表面选择性。其主要应用当属在有机单层中(Eisenthal；1992；Vogel 和 Shen，1991)，并且已观测到了金上自组织单层和CB膜的光谱(Harris 等，1987；Guyot-Sionnest 等，1987)。Ong 等人(1992)还利用SFG在自组织单层中进行了溶液-单层界面的原位研究。这些光谱代表着可获得的相当好的信噪比，并表明亚单层灵敏性对于有机膜也是非常可能的，尤其是当大量仪器的改进变得可能时。此外，对自组织单层的振动态弛豫动力学的研究表明，时间分辨率达到微微秒(10^{-12})的尺度是可能的(Harris，1991)。Bain 等人(1991)证明，SFG光谱响应的强度直接正比于位于一个界面上分子的数量，因此，可用来定量分析吸收的各种分子形式。最近的一项有关在聚酰亚胺表面的金属膜沉积过程中的扩散和团簇形成的研究表明，将SFG应用于表面分析问题现在看起来也是可能的(Zhang 等，1992)。

21.2.2.7 X射线荧光(XRF)和UV-可见荧光

• p. 688 •

荧光可被视为一种散射实验，如图21-1所示，一个入射光子被转化为一个不同的、通常具有较低频率的出射光子。出射射线存在一个宽范围的角度，因此像拉曼散射一样，要将之汇集并聚焦于一个探测系统中。然而，与拉曼散射不同的是，荧光信号通常很强，因此该技术可显示出良好的表面灵敏性。当入射射线在靶材料中产生一个激发态，继而这种激发态又辐射衰变至基态并放射出具有与激发频率相近的频率的射线时，就产生了荧光。由于从原子核心级到振动的各种激发都是可能的，因此该实验可在从X射线到红外的各种频率下进行。如果从化学环境和/或激发中心的密度和位置这个观点来解释光谱的细节，那么荧光信号就可被用作结构探针。对于表面和薄膜的分析，X射线和UV-可见光区已发挥了作用。然而，对该实验的一个限制是激发频率必须与待研究材料的允许跃迁相匹

配,况且并不是所有的激发都可以有效地发出荧光。实际上这个条件是很苛刻的,因为并不是许多有机材料都会在适宜的波长以可接收的功率发出荧光。因此,大多数荧光实验都要使用高效率的荧光示踪集团或原子,它们被放置在待研究的材料中以充当周围结构的探针或确定探针相对于表面和其它示踪集团的位置。在X射线区示踪集团通常是重原子,而在光学区则通常采用有机发色团,如芳香环化合物。由于对大多数光子发射技术没有通用的表面选择性,因此实验通常还包括分析衬底上材料的薄膜。这个模式很适合于在UV-可见光频率区域应用,在该区域高效率的荧光示踪集团可被放在聚合物链上或搀入到金属膜中,以作为探针,通过基体在频率、线宽和强度的荧光特征中引起的漂移去感应区域环境(Chen 和 Frank,1989)。然而应该指出的是,示踪集团的引入会对所研究的结构产生意外的干扰,因此必须对荧光标示实验的每种作用作一仔细评估。人们对表面分析更感兴趣的还是利用光学构型产生损耗波以定位界面上的激发电场(见图21-2)。在X射线区域这些实验的优点在于许多材料的实折射系数[式(21-1)中的 n]小于1,因此它可提供一种在介质内产生损耗波的方法,即通过来自于大于临界值的某角度外部的X射线束的外反射产生损耗波(可见21.2.2.1节和21.2.2.2节)。Bloch 等人(1985)最先在空气-水的界面上利用了这种构型,他们通过探测聚合物上一个重原子示踪的荧光效应对一个溶解聚合物近表面浓度梯度进行纵深剖面分析。由于穿透深度很浅,仅在X射线波长尺度[约为5nm或更小;见式(21-5)],因此在损耗XRF实验中深度分辨率可达到纳米范围。在另一个变更中,采用了一种经溴处理的溶剂,并探测了溴X射线荧光以提供一种密度分布(Barton 等,1992)。相似的实验也可在UV-可见光区域内进行,利用对此区域较灵敏的荧光发色团集团,并改变光学构型成为一个具有高折射率的棱镜,使之在与棱镜背面相邻的溶液中产生一个损耗场,这里棱镜的背面指的是与被激励光照射面相反的一面(Altain 等,1981)。有关光学的和X射线波长的损耗波荧光探针在纵深剖面浓(密)度分析方面的应用已有文献进行评述(Rondelez 等,1987)。一个包括光学荧光技术在内的对纵深剖面测量的综合评述也已出版(Bohn 和 Miller,1991)。从最近有关分辨率可达~50nm尺度的X射线仪的发展来看,单层XRF的较高的空间分辨率也似乎变得可能(Da Silva,1992;Meyer-Ilse 等,1991)。

21.2.2.8 红外光谱术(IRS)

• p. 689 •

IRS 的物理机制可这样来较好地理解:一个红外频率的并具有某种给定振动模的激发的光子,从一个低能态(一般都为基态)被吸收到一个较高能态的过程。相对地,对于发射来说,是一个光子被受激振动态的弛豫发射到一个较低的能态。由于分子的振动模对化学键合和分子对称性的变化极其灵敏,因此IRS已被用作表征有机和有机-金属分子的传统手段(Nakamoto,1986;Lin-Vien 等,1992;Bellamy,1975)。采用合适的样品结构和实验设计,IRS在表面和薄膜分析中的应用已取得很大进展并被证实它在表征结构的精细状况方面是非常有用的(Yates 和 Madey,1987;Chabal,1988;Allara,1993;Ishida,1987)。

最简单的吸收作用实验是对薄膜样品的透射,更为复杂的吸收实验包括从光滑的平面样品的外表面和内表面的镜面反射。在外反射中,光束被一个平面样品的前(外)表面反射,样品可以是一个块体材料如一个聚合物,或是一个衬底,其上有待研究的膜(或膜的叠

层),例如,一个金属片上的表面活化剂膜。外反射的主要设计构型示于图 21-2a,其中膜要置于介质 1 和介质 2 之间界面处的介质上。在内反射中,光束透射入一个高折射率的、透明的(无吸收的)棱镜,例如硅,而后被光学元件的某一个面内反射,该面的反面(外侧)覆有待研究的膜(或膜的叠层)(Harrick,1967)。内反射设计构型如图 21-5 所示。对于上述所有的吸收实验我们都需要一个具有各种频率的 IR 放射源、一个射线探测器和一种机制,用于分离样品对每个光的频率间隔的响应(单色响应)。对这些元件的选择范围也很宽,例如,一个同步加速器可提供一个非常好的、宽频带的、准直的远 IR 放射源。到目前为止,对于大多数包含中 IR 频率的表面——薄膜分析,最普遍采用的仪器是傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(Griffiths 和 de Haseth,1986)。对于仪器有一点要指出的是,在中等分辨率条件下,于中 IR 区域操作时,一个典型的较好的 FTIR 系统可提供每次扫描强度的精度达≥0.1%。信号对噪声比可增加到将近信号平均值的二个数量级。这个级别足够用来探测膜的单层性质,甚至在非光学条件下也可应用。然而我们应该注意的是,在某些情况下光学元件的其它特殊组合可解决一些很苛刻的表面或薄膜的分析问题,胜于一般的商用仪器。

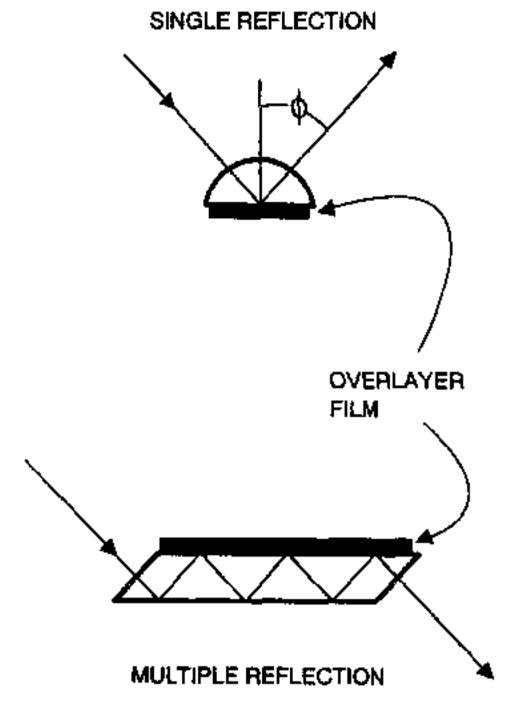


图 21-5　内反射检测中样品几何构型示意图

• p. 690 •

对于所有的一次的或称作线性的光学实验(见 21.2 节开头),只有当光被沿着材料的相界导入以产生一种损耗波时(见图 21-2b 和 c)才具有表面选择性,并且在这些情况下穿透深度(式(21-5)中的 d_p)被限制在仅为中红外区的一个微米量级的数值。因此对于 IRS 实验,不管是内反射或外反射或透射,只有当样品的表面信号可被很容易地从更大的整体信号中分辨出来时,它对真正的表面分析才有用,这里提到的表面信号指的是与几个单层或更少量级的区域相关联的信号。这类样品包括,例如,衬于一个无光谱特征衬底上的超薄聚合物或分子膜,或者是一个具有变更的表面层的块体状聚合物,其表面层的光谱与块体材料的光谱完全不同。

获得上述薄膜的光谱的方法随着样品的内在属性而有所不同。下面来考虑一个衬于光滑的二维基底上的薄膜。如果基底是一个高度红外吸收性(不透明的)材料,如反射性金属 Au 和 Al,外反射将是唯一简单可行的方法。来自金属的外反射可能是 IRS 薄膜分析最普遍的例子(Porter,1988),并已应用于许多研究中,例如包括自组织单层(Allara 和 Nuzzo, 1985;Labinis 等, 1991;Dubois 和 Nuzzo,1992;Walczak 等,1991),Langmuir-Blodgett 膜(Allara 和 Swalen,1982;Umemura 等, 1990;Rabolt 等,1983)以及薄聚合物膜(Lenk 等, 1993;Kelley 等,1987)。图 21-6 给出了一个外反射光谱的例子,其中还示出了金表面上一种烷烃硫醇盐的自组织单层的 C-H 伸展模式(Parikh 和 Allara,1992)。最近还发展

了光谱的精确定量测量方法(Parikh 和 Allara,1992)。特别是后一项工作表明,对于一个平面的、平行层样品,可从层厚的角度去定量地理解光谱,并且组分分子团的取向次序告诉我们,组元层的具有频率依赖关系的光学函数 $\tilde{n}(\omega)$的数值是可知的。对于取向膜(各向异性)的大部分情况要求使用直接依赖的光学函数,即,使用张量的而不是标量的表示法。对上述理论的应用实例可见图 21-6,它表示烷烃硫醇盐单层的模拟光谱,模拟的基础是

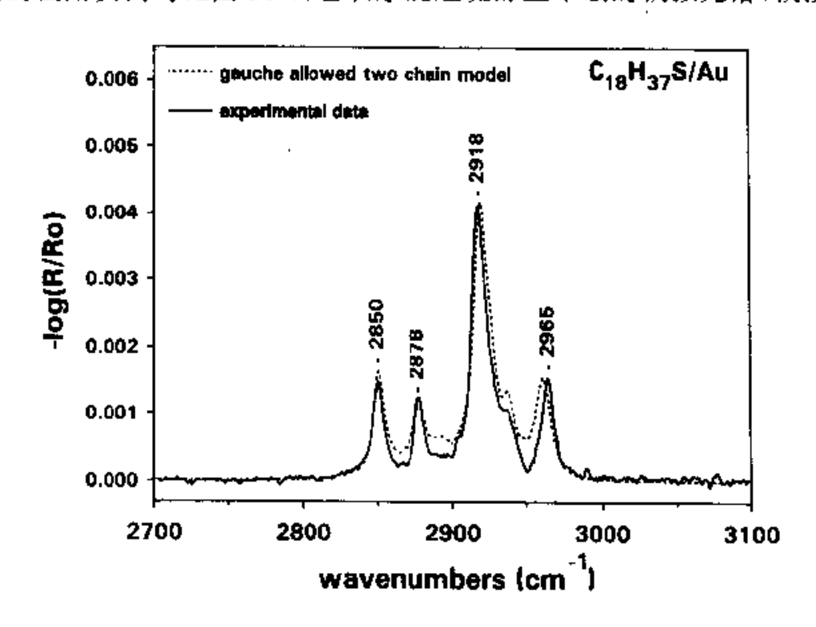


图 21-6 金表面上一种烷烃硫醇盐自组织单层的C—H 伸展模式的外反射光谱

全反式链子对的模型结构,其中一条链以将近 90°与另一条链扭在一起,两条链都与平面法向以及这些链子对的大集合中末端歪扭缺陷的一小部分倾斜成 26°的角度(Allara 和 Parikh,1992;Labinis 等,1991)。最后,很值得指出的是,外反射技术不允许纵深剖面分析,这是因为在表面产生的电磁场可延伸到距离表面很远的约等于入射束宽度处(通常为几个毫米),并且随着距离的变化十分缓慢以至于无法以任何有效的距离分辨率按照信号分布的垂直测绘去解释光谱。获得反射性金属上单层膜的发射光谱也是可能的(Allara 等,1984;Chiang 等,1987),但实验要求一个专用的低温冷却的光谱仪以获得足够的信噪比,因此它不是一个通用的方法。另一方面,当衬底对于红外辐射是透明的,例如 Si,则可利用透射或外反射;当衬底是一个具有棱镜形状的高折射率材料时,便可利用内反射。过去,人们很少采用透射,因为普通有机材料的单层覆膜的光谱非常弱。然而,最近 FTIR 仪器的进展已使得此类分析变得可行(Sheen 和 Allara,1993;Chen 和 Frank,1989),这是信噪比提高的结果。半透明和透明基体的外反射与信噪比的关系也存在着类似的情况,但是,此外电磁场与样品相互作用这一基本属性使得其获得的光谱要比由透射或对金属衬底的反射获得的光谱复杂得多,这种额外的复杂性给膜结构和厚度的定量分析带来了很大的难度。由于这个原因,有关对这类样品详细的结构分析的实例很少,但是上面简要讨论的关于金属衬底理论上的发展,使得现在可对与弱金属和非金属有关的复杂光谱作一定量解释(Parikh 和 Allara,1992)。对于一个非金属的外反射光谱举例示于图 21-7,表示的是衬于碳基底上的 Langmuir-Blodgett 单层叠层(5 层)的 C—H 伸展模式区域内的光谱(Parikh 等,1993)。该图还示出了一个基于上述理论的模拟光谱(Parikh 和 Allara,1992),

其模拟对象是与平面法向成8°倾斜角的一个单个标准全反式链的模型结构。外反射IRS光谱最近已有报道其在材料(如半导体)上自组织单层分析中的应用(Sheen等，1993;Krishna等,1992)。

· p. 691 ·

原则上,同样的信号-噪声问题在内反射中也存在,就如同上面所提到的在透射中存在的问题,然而这个问题早在多年前就解决了,方法是用一个长而薄的光学元件或棱镜,其平行面可允许光在通过远处的棱镜时在内表面经多次反射面后才从末端射出,如图21-5所示(Harrick,1967)。这些元件可如下制作:将一个红外透明的材料切削成一个平板(不规则四边形或平行四边形)或柱状棒(锥状末端),然后经抛光得到很光滑的表面。这种多次内反射的数目一般是10~50次,并可通过调整进入棱镜的入射角获得满意的透射效率,这样就可使反射发生在临界角以上的区域以保证全部内反射并且无透射泄露到外面。由于每次反射都为总信号贡献一份,因此经过一次反射光谱强度最少可提高一个数量级。当折射系数高时,内反射棱镜作用最大,理想的材料包括Si,Ge,KRS5和ZnSe。现已有许多分析吸附膜的实例,包括Langmuir-Blodgett单层(Kimura等,1986;Ahn和Franses,1992),自组织单层(McGarvey等,1991;Tilman等,1989)和薄的聚合物膜(Culler等,1983;Ancelein等,1990;Johnson和Granick,1992)。内反射一个明显的缺点在于,对于许多待研究的衬底,考虑到它们与结合或吸附有机膜的关联性时,就不适合用作内反射元件。

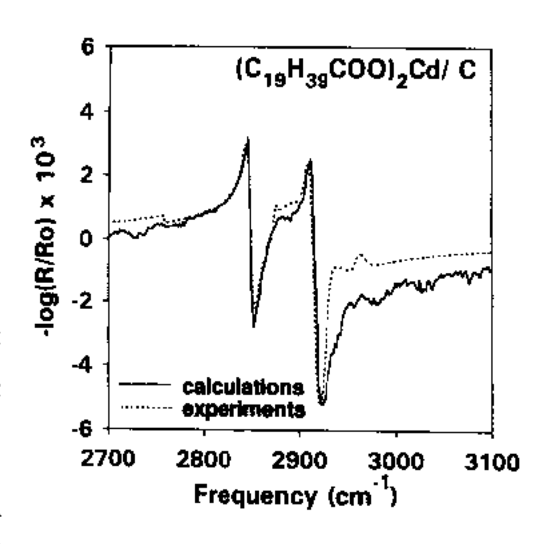


图21-7 碳基底上Langmuir-Blodgett多层叠层(5层)的C-H伸展模式区域的外反射光谱

· p. 692 ·

内反射实验的一个主要优点是在全内反射的条件下,棱镜外面唯一可出现的光就是以衰减损耗波的形式的光。这一点有三大优势。第一,如果一个聚合物样品被紧密压贴在棱镜的一个面上,根据式(21-4),损耗波将穿透入表面区域1μm左右,并且可获得红外谱。然而,应该注意的是,如果膜与元件表面的接触不完全,就会产生定量分析的误差。尽管这种方法显然不是一般意义上所讲的材料的几个层尺度的表面分析,它确实提供了一种限制待研究表面的深度区域的办法,这无疑是优于使用块体材料的样品的透射或外反射实验的。该方法被广泛应用于表征经各种处理调整的聚合物表面深度区域(Bee和McCarthy,1992)。此外,由于棱镜表面的电场方向已被精确限定,当入射束被偏振时,并且当已知原子的以及它们的相联偶极子的振动方向时,就可利用光谱确定表面覆盖层区域的分子团的取向。这种处理方法已用于分析聚合物表面的取向效应(Hobbs等,1983;Mirabella,1988;Walls,1991)。第二个优势是原位吸附研究可在液体(或空气)介质中进行,其效果要比使用外反射或透射法好得多。在这类实验中,棱镜的一个面可曝露于介质中,光谱影响会被限制在有效穿透深度,以尽量减小来自介质的光谱的贡献。这种方法在聚合物吸附作用的研究中也越来越多(Frantz和Granick,1991;Johnson和Granick,1992)。应该指出的是,外反射IRS已被用于在特殊环境下对电化学电解槽中电极表面的

分析(Stole 等,1991;Korzeniewski 和 Pons,1987)。在内反射中损耗波的第三个优势在于,通过谨慎使用膜覆盖层中衰减电场的函数形式,有可能获得所附聚合物膜的纵深剖面图。从(21-4)式可看出,衰减函数可通过改变元件材料和入射角而变化,以适应各种相应类型的棱镜,从而产生一系列独立的光谱,每种光谱都以截然不同的方式决定于膜内的浓度梯度(Bohn 和 Miller,1991)。在较好的情况下,等式的解答可允许深度分辨率达几十个纳米。然而一般这类方法对实际问题是不可行的。在聚合物表面区域的深度剖面分析中,最普遍的实际问题就是对于每个光学元件,缺乏完全可重复的、统一的元件-聚合物的啮合。这个问题限制了定量纵深剖而分析,尽管这种定量分析应该是成功的。

• p. 693 •

IRS 仅有极有限的侧向成像。高性能的 IR 光谱显微镜已商用化,它可提供的最理想测量状态下的空间分辨率可接近衍射极限≥10μm(Messerschmidt 和 Harthcock, 1988)。当入射角接近表面的法向并且光谱与入射角的依赖关系并不强时,成像效果最好,这是由于高的聚焦度要求光束具有较严格的柱状形状。这很适合于透射,因为它以法线方向入射并且光谱的角度依赖关系不强。然而,由于薄膜的反射实验通常要求光束以非法线方向入射,一般入射角为从掠射入射到~60°,因此,聚焦到一个倾斜的表而只能产生具有严重光束分散性的椭圆型光斑,从而导致侧向分辨率下降,尤其是对于一般金属衬底的外反射所常用的约 80°~85°的掠射角入射的情况。并且,这种角度依赖性还可以足够强,导致对光谱的定量分析出现严重偏差,除非我们已知角度的精确展宽和相应的强度。

• p. 694 •

对于在粉末或具有高表面积的球状材料上的表而膜的分析,漫反射技术和光声光谱技术是非常实用的。这里对该分析方法不加多谈,因为这些技术已被许多有关粉末的文献资料证明(Griffiths 和 DeHaseth,1986;Mackenzie,1988;Leyden 和 Murthy,1988;Belton et al. ,1987,1988),并且由于表面覆层的定量表示,详细结构如分子和结合力的取向以及成像都变得极其困难,这是由于被错误限定的光-表而几何形态的分析本性以及样品特征如表面形貌的分布所致。然而,有两点需要说明。第一,包括单层在内的覆盖层膜,其定量分析都是简单并非常有用,可在商用仪器上进行。第二,漫反射实验只适用于漫散射的样品,可获得光声光谱,即使对于非常光滑的平而衬底上的单层,只要将一个压电元件直接附着在衬底上也可适用。将压电元件附于衬底上是为了非常灵敏地探测在红外辐射期间单层内吸收过程引起的声脉冲(Rothberg 等,1987)。然而,这样的一个实验是足够难的,因此它通常被看作是不适合实际目的的研究手段。

发射光谱是一种具有潜在价值但并未充分利用的获得表而膜的红外光谱的方法,这里的表而膜要比单层覆层厚得多(Griffiths 和 DeHaseth, 1986;Mackenzie,1988;Chabal,1988;Compton 等,1991)。上述所有方法都提到了通过探测照射样品中被各种红外活性团所吸收的一部分光束功率来获得光谱的实验。然而,每种样品总会由于热聚集激发的振动量子态的衰变而发射出一种很弱的但是连续的红外谱,这种光谱包含着来自于与吸收过程中所见的相同的个体集团的贡献,因此,从原理上说仅通过允许辐射进入红外光谱仪便获得一个膜覆盖样品的光谱是可能的。然而,为什么上述方法行不通有两个原因。首先,在室温下辐射非常弱并向各个方向发射掉了。其次,大多数的通量是来自衬底的无用的背景(类似黑体)辐射,来自所研究的红外振动中,膜的贡献只占了一小部分。与后一点相关的是光谱仪本身的所有零部件(镜片、光圈等)都发射出干扰的背景辐射。然而,现已找到了克服此类问题的方法,主要是在比光谱仪高得多的温度下使用样品并且利用无膜的参

考样对样品的背景辐射作非常精确的校正。商用仪器可适用于这些要使用加热样品的实验。单层探测不可采用此方法。因为其背景校正值很大。然而，通过使用低温冷却的光谱仪去探测室温样品上的单层还是可能的(Chabal，1988；Allara 等，1984；Chiang 等，1987)，这种仪器已商用化。对于样品可被加热到室温以上的情况，发射光谱法与反射法相比其优势在于样品可以具有任何几何形状以及表面粗糙度。这使得该方法对某些应用，如检查奇特形状的机器零件(可能通常较热)上的表面膜是非常有吸引力的。当然，这类样品表征不允许定量分析。一般地，如果不作特别的努力，相对于透射和反射情况来说，发射光谱不能以定量的方式进行。

• p. 695 •

最后要提到的是红外谱的椭圆计法。这种方法实际上是外反射实验的一个特例，检测红外光束在偏振态的变化，而传统的反射率测量实验则检测被反射部分的光束功率。椭圆计法的主要优势在于偏振态变化包含着光的振幅变化和相变化两方面的信息，而反射率测量法只包含强度信息。这种额外的相漂移的变化允许我们去估算样品的两个未知量，例如样品膜厚度和密度，而反射实验只允许估算一个未知量，如样品膜厚度，而密度则不能独立估算。椭圆计法的计算基于标准的经典电磁场理论。椭圆对称的光谱还具有额外的优点，即从所有数目的光谱点采集的大量数据可用于精确确定与波长无关的样品特征，如厚度、密度、表面和界面的粗糙度、空隙率，甚至于与表面垂直方向的密度梯度(纵深剖面图)。这些信息补充了普通的光谱信息，即通常所包括的化学结构、结合力取向以及其它影响振动模式和有效吸收截面的特征。利用纵深剖面图的能力，原则上讲应该可测定成分梯度。椭圆计法作为分析薄膜结构的一个尖锐手段，其能力的最佳体现是在紫外光区和可见光区获得的光谱(见前一节)。这里举一例，它可将厚度理想地测量在 0.1Å 以内或更好的精度。最近，人们将它推广到红外区的兴趣越来越浓(Roessler，1987；Ferrieu 和 Duarte，1990；Drevillon，1988)，并已出现了商用仪器。然而，尽管有可能获得单层程度的膜的光谱，由于信噪比的限制，现在还不清楚这些膜是否能采用目前的椭圆计法进行定量分析。两个有关的研究报道表明已在聚合物和 Langmuir-Blodgett 膜上进行了有限的偏振检测(Graf 等，1986；Ishida，1987)。鉴于与该实验的基本物理原理相关的许多原因，看起来 IRS 椭圆计法应该对非金属的或弱金属性的衬底上的薄膜最为理想，而不应使用高导电性的金属衬底。此外，由于实验中的数值由极精确的测量所得，因此只有高度光滑的平表面才可获得高精度的分析。然而，即使对于粗糙的表面，椭圆计法也比反射率法测量更有价值，简单地说是因为它可获得额外信息。最后，由于光的一些更长的波长，IRS 椭圆计法测量厚度和作纵深剖面图的能力要比它在 UV-可见光区的能力小得多，至少差一个量级。总之，综上所述，如果可能的话，使用椭圆对称光谱总比反射光谱占优势，无论样品的粗糙度如何或衬底材料是何种类型。

• p. 696 •

21.2.3 光子入射、电子出射

考虑到仪器和技术的能力，使用光子入射、电子出射一类的技术与光子入射、光子出射技术存在着明显的差别。主要的仪器差别的产生是由于要探测电子。相应地，分析系统必须要处于真空条件下并且要有可变电场，以便在需要时用于分析出射电子的动能。能力的主要差别集中于：表面选择能力、原位分析、纵深剖面分析和信息容量。入射光子的产生可遵循几类广泛应用的方法：通常由阴极发射或同步加速器产生 X 射线，UV 光子则来自

标准放射源或同步加速器。使用光子的目的是激发靶材料中的原子,以使得处于某初始能态的电子从原子中发射出来,进入一个最终的真空连续态,并在那里被探测到。最简单的过程是一个单个电子的直接光致电离。稍复杂一些的过程包括多电子激发和弛豫。大量的单个或多个的这种激发都显示出对固体的结构特征较灵敏的能量,例如,一个元素存在着价态,因此可形成结构分析方法的基础。由于这些入射光子束通常对大多数普通有机材料无损伤性(除非在很高的能量状态下),因此相应的方法也应该是无损伤性的。能量低于UV 范围的光子不可使用,因为它们不能有效地克服固体对电子的光致电离的功函数。为了获得光谱信息,对于常数的入射光子能量,可分析各种发射电子的真空态动能;或者是改变入射光子能量,并且在对出射电子流的测量中不考虑电子能量。上述两种方法都可用来获取有关待分析材料中对结构灵敏的电子态的信息。第一种方法是 XPS、VBXPS 和 UPS 的基础,而第二种方法是 NEXAFS 的基础。光子的初始相互作用机制总是包括一种产生激发电子的量子激发过程。然而,第二个在很短的时间尺度上进行的过程对分析能力的形成是极其重要的。由于只有从固体表面逃逸的电子才可被探测到,因此对于那些从最初所处的原子中已被离子化了的电子,很有必要避免固体中可能会阻止逃逸的散射过程。对每种材料和初始电子动能,可用平均自由程来描述其逃逸到一个连续态的概率。对于一个在距离固体表面深度 z 处产生的光电子,其发射几率 $I(z)$ 与在表面处的发射几率 $I(0)$ 的关系可由下式给出

$$I(z) = I(0)[1 - e^{-z/[\lambda(E)\cos\theta]}] \qquad (21\text{-}7)$$

式中,$\lambda(E)$是动能为 E 的电子的平均自由程,θ 是表面处电子轨道的角度,测量方向为从法向到表面。这些值通常<10nm,因此为所有的光子入射、电子出射技术固有的表面选择性提供了基础。例如,如果所探测的有效总深度 d_e 被定义为距离表面最近的、可产生整个固体 95%的全部可能信号的深度区域,那么

$$d_e = 3\lambda\cos\theta \qquad (21\text{-}8)$$

对于一个给定的样品,通过改变发射角 θ 可联立这些等式,并可详细分析原子的浓度梯度的强度响应。最后,应该意识到的是,上述的光子入射、电子出射机制意味着电荷不平衡的加剧,这有时会使聚合物的分析变得复杂化,因为聚合物通常是绝缘体,不能以一个相当的速率将电荷传导开。这种电荷的不平衡会改变分析系统中的电势,因此所测量的光电子的动能可能会是错误的。

• p. 697 •

21.2.3.1 X 射线光电谱术(XPS)

该技术的设计是用来测量固体中组成原子的核心级结合能。或许在所有有机表面的表征技术中,它是最普遍采用的方法。其普遍性来源于它比其它表面技术具有诸多优点。首先,XPS 实验样品的制备相对较简单,因为它可分析各种不同形态的固体样品(粉末、膜或纤维),并且其数据解释也相对直接。其次,化学的和元素的信息它都可提供。最后,与其它许多表面分析技术相比,其各种不同表面形式的定量化相对较易。有关 XPS 在材料表面分析中的原理和应用已有书和综述性文章专门论述了(Siegbahn,1986,1990;Nefedov,1988;Gardella,1988;Briggs 和 Seah,1990;Powell 和 Seah 1990;Grunthaner,1987)。到目前为止,对大部分有机材料的分析应用还只限于聚合物。然而,人们也对被垫衬分子单层上进行了非常漂亮的分析,并且任何非挥发性的和可抗适度 X 射线放射剂量

的有机材料都适合于作 XPS 分析。

XPS 实验依赖于 X 射线引起的核心级电子的光致电离。待分析的表面受到来自软 X 射线源的光子的辐射，软 X 射线源一般都采用能量为 1486.6eV 的 AlK_α 以及能量为 1253.6eV 的 MgK_α。这两种源被看好是因为它们具有较窄的 X 射线线宽，并且它们产生 X 射线的两种阴极材料都具有良好的热传导性(Briggs 和 Seah，1990)。一个能量为 $h\nu$ 的光子与一个结合能为 E_b 的原子核心级电子相互作用。如果 $h\nu > E_b$，根据爱因斯坦等式，一个光电子可能会以动能 E_k 从表面发射出：

$$h\nu = E_k + E_b \tag{21-9}$$

该过程的示意图见图 21-8。因为元素周期表中没有任何两个原子具有完全相同的原子结合能数值，因此 XPS 可被用于识别元素。

• p. 698 •

在 X 射线光发射的发展历史过程中，人们很早就意识到核心级电子结合能是受原子的价态影响的，因为在价电子或键合电子与光电离的核心级电子之间存在着静电相互作用(Siegbahn 等，1969；Hedman 等，1970)。这种相互作用的结果是核心级电子的结合能对原子的化学态产生了依赖性。这样，核心级电子结合能的变化被看作是“化学漂移”，其数量级可由零点几个电子伏(eV)变化到几十个电子伏。这就是我们常说的“化学分析电子光谱术”(ESCA)的基础。面今研究人员正在做多方面的努力去测量有机材料，主要是聚合物中各种不同的官能团的化学漂移，并且努力建立起官能团的其它性质与化学漂移的联系(Dilks，1981；Lopez 等，1991；Brito 等，1991；Beamson 等，1991；Gelius 等，1970；Lindberg 等，1970)。目前已经建立起一个数据库，它包括到 1985 年为止的超过 13 000 个专用的数据登记项(NIST，1989)，新版本的这种数据库也正在进行中。另一个 AES(俄歇电子谱术)和 XPS 光谱的数据库也正由美国真空协会(AVS)开发(Powell，1991)。为表明 XPS 识别有机材料表面区域官能团的能力，图 21-9 给出了一种聚酰亚胺薄膜的光谱(Atarasoka 等，1987)。聚酰亚胺中不同的官能团可从 C1s 以及 O1s 光谱中很容易地识别出来。通常地，我们还利用曲线分辨能力来解决两个或更多组分组态的交叠峰。

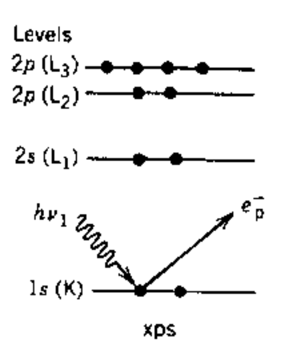


图 21-8 X 射线光电谱术(XPS)中的光致电离过程示意图。C1s 线用作样例

• p. 699 •

即使将过去 20 年间大量的有关聚合物表面官能团的化学漂移的文献都汇集在一起，有时仍很难作意义明确的测定，因为化学漂移相对于固有的仪器分辨率往往很小。前者的典型数值可在从零点几个 eV 到 1－2eV 范围内变化，面对于大多数现有的仪器，分辨率远大于 1eV。由于聚合物中最普遍的 C1s 和 O1s 核心级漂移在 1eV 以内，来自不同官能团的单个峰经常交叠，整个光谱宽化。此外，来自聚合物的 C1s 线本来就是很宽的(>0.8eV)(Siegbahn，1990；Beamson 等人，1991)。为避免这个问题，当然可使用分辨率更高的仪器，但这样的仪器能否获得及其价格问题马上又成为重要的因素。取而代之的，化学标记或衍生技术已被研究者广泛采用以克服这些困难。通过使用一种特殊的、可选择性地

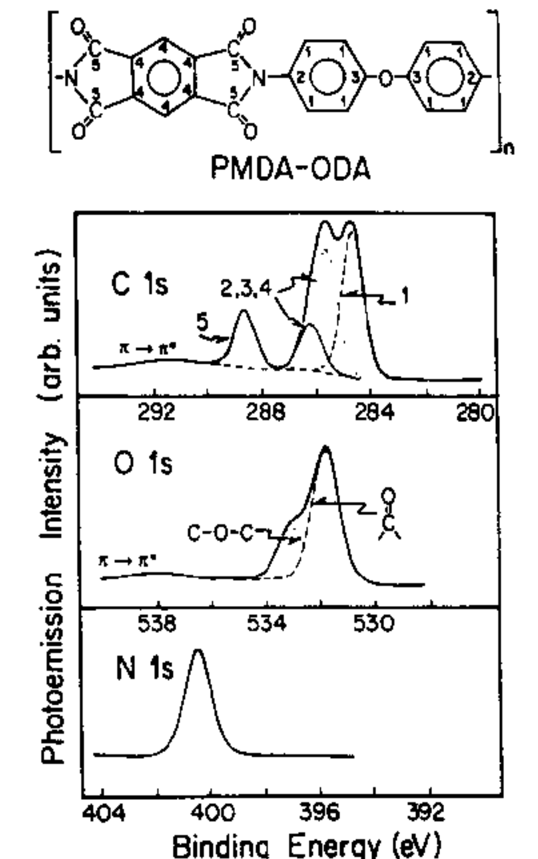


图 21-9 清洁 PMDA-ODA 聚酰亚胺的 C1s,O1s 和 N1s 光发射光谱。在单元结构中五个不相等的位置已被标定

与某种官能团起反应的衍生媒介并用一个可鉴别的元素标记它(Briggs 和 Seah,1990;Chilkoti 和 Ratner,1991),那么 XPS 测量就可由新元素组成去识别原始官能团的存在。若在衍生媒介中所用的新元素具有一个较高的光致电离有效截面,便可提高该方法的灵敏性。光学衍生技术在聚合物表面官能团分析中的应用最近已由 Batich 作了综合评述(1988)。读者可参阅这篇综合评述了解有关识别不同官能团的衍生反应的详细知识,并可通过该综述后所列的原始文献去查寻更多的参考资料以便利用该技术解决各自特殊的问题。

核心级激发这种简单的光致电离过程偶而也会变得复杂,因为其它电子能级的变化会与原始激发同时发生。特别地,对于不饱和化合物,位于较高能级的 π 态可被同时激发到 π^* 态,其代价是光电子动能的降低。这便产生了一个叫做 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的振动峰(Gardella 等,1986)。该峰出现在比原始核心级峰高约 10eV 结合能处。这个独特的特征可用于识别芳香族聚合物的结构,并有时用来定量确定某种特殊芳香族的容纳功能的量或可在一个聚合物表面内制作的聚合物集块单元的量(Lopez 等,1986;Gardella 等,1984;Clark and Dilks,1977)。研究表明,$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁还可用于监测 X 射线或离子对聚合物包含的芳香环进行轰击所造成的破坏效应(Storp and Holm,1979;Marletta 等,1991;Briggs and Hearn,1985)。经 X 射线或离子的轰击后,$\pi\rightarrow\pi^*$ 伴线的消失是研究聚合物的芳香族结构破坏的一个相应的信号。

X 射线激发的俄歇线(Auger lines)(见 21.2.4.1 节)可为识别化学官能团或化学态提供额外的信息(Reilley and Everhart,1982)。俄歇信号经常比它们的 XPS 对应信号显示出更大的结合能的漂移。X 射线激发的俄歇线还常用于识别那些核心级线所识别不了的部分金属材料的化学态。一个典型的应用实例是对 Cu 的各种不同氧化态的识别。实质上对于金属铜(Cu^0)和铜的氧化物(Cu^+)它们的 Cu2p 结合能没有差别,面在俄歇光谱中却观察到了铜的氧化物和金属铜之间有一较大的约为 2eV 的化学漂移(Strohmeier et al.,1985)。然而,尽管 Wagner 等人(1980)表示俄歇谱可用于包含氧的聚合物的研究中,俄歇线主要还是用于无机材料。

• p.700 •

XPS 低于其它表面分析技术如 AES、SIMS 和 ISS 的主要之处在于它对表面组成的定量测量相对较容易。从某种意义上说,这可归于该方法本身所具有的简单的物理机制,

从更深的意义上说，这是在过去 20 年中不断努力为定量测量提供必要的标定数据的结果。现有几篇综述性文章专门就这方面进行了探讨(Powell 和 Seah，1990；Ebel 等，1988；Seah，1986，1991；Battistoni 等，1986；Grant，1989)，有兴趣的读者可参阅这些更为详细的综述。

在 XPS 的定量分析中主要有两种解决方法：(1)元素灵敏度因子法和(2)第一原理法。在元素灵敏度因子方法中，以某一标准元素(大多情况下为氟)为参照去测量目标元素的一条强线的光电强度，其中标准元素与目标元素都要以纯的标准化合物的形式测量(Wagner，1977，Berthou and Jorgensen，1975)。这种灵敏度因子可按下式用于定量分析

$$C_i = \frac{I_i/I_i^0}{\sum(I_j/I_j^0)} \tag{21-10}$$

其中 C_i 是元素 i 的原子分数，I 是测量的信号强度，I^0 是灵敏度因子。

由于测量要依赖于仪器，因此只有当灵敏度因子是在与那些现在尚未知的测量在使用同一个仪器(或同型号的仪器)并在完全相同的条件下获得时，这种元素灵敏度因子方法才是准确的。然面，现在还存在一个问题，因为参照样品至少包含一种标准元素，这种元素的灵敏度因子也要被测量。更进一步地，样品应该是在原子尺度上均质的，并且理想的情况是高真空中的样品仅在分析检测进行前才破裂以提供一个原始表面(Powell and Seah，1990)。可惜的是这些条件通常都不实际。在多数的灵敏度测量中，通常将最高商用化纯度的无机粉末与精确已知成分的聚合物一起使用(Strohmeier，1991)。在某个特殊仪器下测量元素的灵敏度因子时，必须谈到与表面污染、样品均匀性和放射损伤等相联的问题。一系列有关元素灵敏度因子的文献已发表(Briggs 和 Seah，1990；Berthou 和 Jorgensen，1975；Wagner，1972；Ward 和 Wood，1992)。

在第一原理方法中，所测得的来自一个均质表面中原子 A 的一个核心能级的光电流可通过下式与 A 的原子密度相关联(Grant，1989)，

$$I_A = \Phi N_A \sigma_t \left[1 + \frac{\beta}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2\alpha - 1\right)\right]\lambda(E)\cos\theta F(E,E_A)T(E,E_A)D(E,E_A) \tag{21-11}$$

其中，

I_A＝探测器中的光电流；

Φ＝处于某一特征能量的 X 射线通量；

N_A＝元素 A 每单位体积的原子数；

σ_t＝总光电离截面；

β＝不对称参数；

α＝入射光子方向和出射光电子方向的夹角；

θ＝光电子方向与表面法向间的夹角；

$\lambda(E)$＝在光电子动能下的总非弹性平均自由程；

$F(E,E_A)$＝电-光因子，将以动能 E 发射的光电子电流与以动能 E_A 进入分析仪的电子电流联系起来；

$T(E,E_A)$＝分析仪透射函数；

$D(E,E_A)$＝探测器功率。

• p. 701 •

因为上述等式包含着要已知分析仪、探测器、信号分析电子设备的几何形态以及光谱的过程(Seah,1980),因此没有仪器设备的定量表征就不可能作定量分析。用第一原理法对仪器进行定量表征非常困难,通常是不可行的。因此灵敏度因子适合于作定量 XPS。

对于通常采用 Al K_α 或 Mg K_α 源可产生的动能量级的光电子来说,在 XPS 中定量检测的极限或称表面灵敏度阈值,一般在 $10^{-2}-10^{-3}$ 固体容量的原子分数(Hoffmann,1986)。对于这些情况,我们可由式(21-8)算出全部信号来自≤10nm 的深度。表面灵敏性可通过改变相对于样品表面法向的出射角而进一步提高,如图 21-10,并且若 λ 已知,可通过式(21-8)计算出相应的可探测的有效总深度。

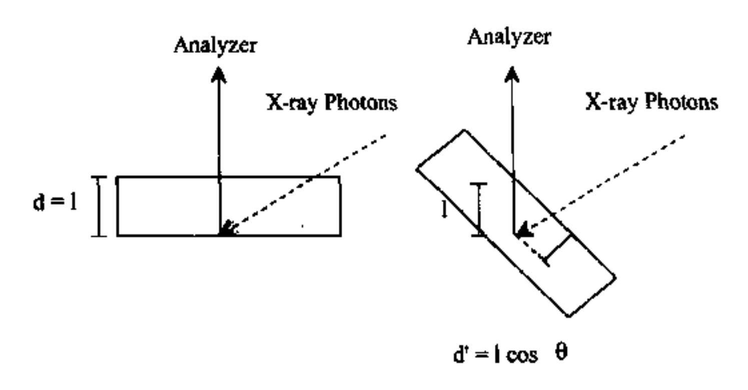


图 21-10 在 X 射线光电子谱(XPS)测量中,出射角度对探测深度的影响的示意图

从上面的分析可清楚地看出,具有正确的 λ 值对定量工作是很必要的,多年来为获得不同材料的和不同光电子动能的可靠数值人们已付出了极大的努力(Atanasoska 等,1992;Bain and Whitesides,1989;Cartier 等,1987;Clark 等,1981;Laibinis 等,1991)。然而,所报道的数据分散性很大,这可能是归于很难制备统一的、均质的有机膜并很难准确确定所形成的膜的厚度。最近的研究表明,自组织单层(SAMs)是极其均质的有机膜,其厚度可被控制在埃的尺度(Nu_{220}等,1990;Porter 等,1987)。采用这些膜,Laihinis 等人(1991)提出了如下表达式,表示有机膜中 λ(nm 单位)对光电子动能的依赖关系:

$$\lambda = 0.031E_A^{0.65} \tag{21-12}$$

或

$$\lambda = 0.9 + 0.0022E_A \tag{21-13}$$

根据上式,在与自组织碳氢化合物相似的致密有机介质中,能量为 1201.6eV(一个 Al K_α 源)的 C1s 光电子的 λ 值约为 3.5nm。利用这个 λ 值且 $\theta=45°$时,$d_e\approx7.4$nm;对于 $\theta=0°$,$d\approx10.5$nm。对于具有高 X 射线通量和高效探测器的先进仪器,有可能将仪器设置非常低的 θ 值并迫使 d_e 值下降到≈0.5nm。

• p. 702 •

通过改变出射角而改变探测深度的办法已成为无损伤性技术的基础,用以获取深度纵剖面的信息。这种应用最先由 Fadley 提出,被称作角度分辨的 X 射线光电谱术(ARXPS)(Fadley,1984),或随角度变化的 X 射线光电谱术(ADXPS)(Dwight 等,1990)。这种处理方法已被许多研究人员用于获取聚合物材料中的组成纵深剖面图(Gardella,1988;Dwight 等,1990;Gerenser,1988;Bhatia 等, 1988)。谈到聚合材料的择优表面富集、

表面偏析和表面处理等问题时,高的表面选择性是很关键的。例如,Dwight 等人(1990)利用 ADXPS 研究了在聚酯-聚硅氧烷,聚碳酸酯-聚硅氧烷和聚乙基丙烯酸酯-聚二甲基硅氧烷的融合共聚物中聚硅氧烷的成分偏析现象。在这些共聚物的表面可观察到明显的聚硅氧烷成分的富集现象。

原则上,XPS 测量的侧向分辨率可以在纳米尺度,即 X 射线束的衍射极限,但实际上由于聚焦束仪器的发展很困难(Kelley,1991),典型光斑尺寸还停留在毫米尺度。然而,实际应用中对小面积分析能力的要求越来越迫切,如微电子制作物(Ninomiya 等,1991)。所幸的是,在过去的几年中已取得了显著进展,现在已可能获得侧向分辨率达 5～25μm 的光谱(Beamson 等,1990;Pianetta 等,1990;Seah and Smith ,1988)。然而,为了使出射电子信号保持在一个可靠的探测水平和较好的能量分辨率水平,在小面积聚焦的 X 射线通量必须非常高,但只有极有限数目的有机材料能够在被分析期间承受这种辐射损伤(Kelley,1991)。面无机材料则通常具有很强的抗辐射能力,所以通常不会有什么问题。一般地,当 XPS 分析使用传统的侧向分辨率不超过 100μm 的仪器时,它可视为对聚合物是无损伤的。这一点可同其它的表面分析技术如 AES、ISS 或 SIMS(包括射程时间的探测)进行比较得到验证。然而,在某些敏感的聚合材料中确实发生了损坏,有关 XPS 分析期间聚合物的辐射损坏的研究已有报道:如聚氯乙烯(Akhter 等,1988),聚异丁烯酸甲酯(Pan 等,1991;Buchwalter 和 Czornyi,1990)以及全氟聚乙醚(Barth 等,1988)。总地来说,对新聚合物的分析应该将它作为 X 射线强度和曝露时间的函数关系来分析,来检验是否在分析期间发生了破坏。新型仪器可更有效地探测电子,因此可缩短分析时间面不损失信号对噪声的比率,从而也就缓解了一些破坏问题。

· p. 703 ·

由于大部分有机材料是绝缘性的,它们在 XPS 分析中一个普遍的问题是表面带电,这可引起探测系统的电势偏移。当然,这也引起光谱能量尺度的漂移。然而,在实践中这种漂移可通过各种方法很容易地校正,最常用的方法是把永远存在的碳杂质作为参照物;大多数研究人员将这条 C1s 线定位于 285.0eV。一个更为严重的复杂性是由非均匀带电引起的,它使得光谱中谱峰失真和宽化,因而使数据解释很困难,甚至不可能(Cros,1992;Barr,1989;Barth 等,1988)。一些样品比其它样品对这种现象更为敏感,原因目前不详。使用单色化 X 射线源时,XPS 仪器中表面带电尤其严重。其原因可解释如下,由于轫致辐射 X 射线撞击 X 射线枪窗口和设备内的其它部件,使得 X 射线阴极源产生低能电子的稳定背景通量,而后这些电子又撞击样品,部分抵偿了光电发射引起的电荷损耗。在一个单色化的仪器中,单色器系统阻止了来自阴极源的背景电子到达样品。利用这种中和原理,研究人员设计了电子溢流枪并把它放在样品附近,有目的地提供一种可调节的低能量电子通量,用于表面电荷的补偿(Cazaux 和 Lehuede,1992)。

由于 XPS 在 60 年代末和 70 年代初的发展,它已被广泛应用于有机材料,大部分为聚合物。在《分析化学》(《Analytical Chemistry》)中有关 XPS 和 AES 一年两次的综述专辑以及其它综述资料提供了大量的有关 XPS 在聚合物表面和界面分析领域应用的实例(Turner,1988,1990,1992;Gardella,1988;Dilks,1981)。一系列包含 30 多篇论文的专辑丛书已由 Clark 等人出版发行,旨在探讨 XPS 对各种聚合材料的应用(Clark 和 Harrison,1981)。因为 XPS 具有较强的表面选择能力以提供有关表面官能团的信息的能力,该技术

已被广泛应用于表面处理的聚合物的分析中(Gerenser,1988;Occhiello 等,1991;Lazzaroni 等,1991;Pawson 等,1992)。XPS 还被用于研究真空沉积的金属和聚合物表面的化学相互作用(Bou 等,1991;Pertsin 和 Pashunin,1991;Atanasoska 等,1990;Burkstrand,1981;Ho 等,1985;Jordan-Sweet 等,1988;Mack 等,1990;Chtaib 等,1991;Anderson 等,1993)。例如,Ho 等人(1985)利用 XPS 研究铝金属和一个聚酰亚胺表面的化学相互作用,具体作法是在薄铝层沉积期间原位测量 C1s,O1s,N1s 和 Al2p 线。在 C1s 和 N1s 光谱中出现的低结合能峰表明 Al—C 和 Al—N 螯合物在铝-聚酰亚胺界面处形成。在其它系统中也已观察到类似的化学反应(Goldberg 等,1988;Jordan-Sweet 等,1988)。XPS 还被用来研究剥落界面的表面以便对断裂的过程有一些了解。这类研究对理解复合材料中界面键合性和力学性能具有重要价值(Watts,1988)。

• p. 704 •

显然,XPS 还将被继续广泛应用于聚合材料的表面和界面研究中,因为正如上面所讨论的,它具有诸多优点。具有更高的分辨率(技术态～0.3eV)和更高的 X 射线功率(8kW)(或称具有更强的识别不同官能团的能力以及更短的探测时间)的新仪器的改进(Beamson 等,1990,1991;Gelius 等,1990),将进一步促进 XPS 在有机材料中的应用。

21.2.3.2 价带 X 射线光电谱术(VBXPS)和紫外线光电谱术(UPS)

核心级结合能的化学依赖关系已在前一节中证明其在表面的化学表征中具有重要作用。然而,XPS 存在着一定的限度,更进一步的细节必须由其它途径获得。从这种意义上来说,它是一个优势,可以获得有关固体的价带的信息,因为这些(信息)都紧密地包含在化学键的信息之中,因此具有比核心级对化学结构的精密细节更高的灵敏度。两种在表面产生价带信息的传统方法是利用 X 射线光子(VBXPS)或 UV 光子(UPS)在各种 VB 能级间产生跃迁。尽管这两种技术是紧密相联的,下文中按 VBXPS 和 UPS 的顺序对它们分别加以介绍。大部分原理在 VBXPS 讨论中进述,有关 UPS 的额外的原理在最后讲述。

在实验方法上,价带 XPS 与 XPS 非常相似。唯一基本的不同是前者的光致电离过程包括一个电子来自一个价带初始态而不是一个核心级态的 X 射线激发。唯一实质的不同是在 VB 检测中,被发射的光电子的动能比核心激发的高,因为对于高能态的价带态,与内部核心能级相比,只需要一小部分的入射 X 射线光子能量以克服表面的功作用。大部分 XPS 光谱能够较容易地适应这些较高电子能量的分析,因此 VBXPS 光谱可同 XPS 光谱在相同的仪器上获得。然而,在一个更精细的尺度上存在着重要的仪器差别。因为在典型的价带中能态密度较高,其光谱便具有比核心级光谱更精细的结构。为了最好地解决这种精细结构,需要使用单色化的或同步加速的 X 射线源。用单色化的辐射主要的问题是 $K_{\alpha 1,2}$激发线有一个偏移约 10－12eV 的低强度的伴线,它在价电子区从 0 到 35V 范围内与光谱相干扰(Pireaux 等,1981)。除了精细结构,对于离子化过程,VB 光电子还具有一个本征的低有效截面,因此它可在弱信号能级下产生(Boulanger 等,1989)。基于这个原因。减少辐射源的连续轫致辐射是很重要的,以避免来自二次电子的背景干扰。

• p. 705 •

VBXPS 的主要优点在于它对表面区域化学结构的灵敏性。这很容易通过下列事实来理解,与 XPS 中发射的核心级电子是可探测的不同的是,在 VBXPS 中,可直接探测到包

含在化学键合中的价电子。这样,VBXPS 作为一种具有巨大潜在价值的应用手段,即可用来探测电子的价带结构又可用于研究表面处的化学键合和反应。XPS、价带光谱以及它们与材料的电子结构的关系见示意图 21-11(Salaneck,1985)。

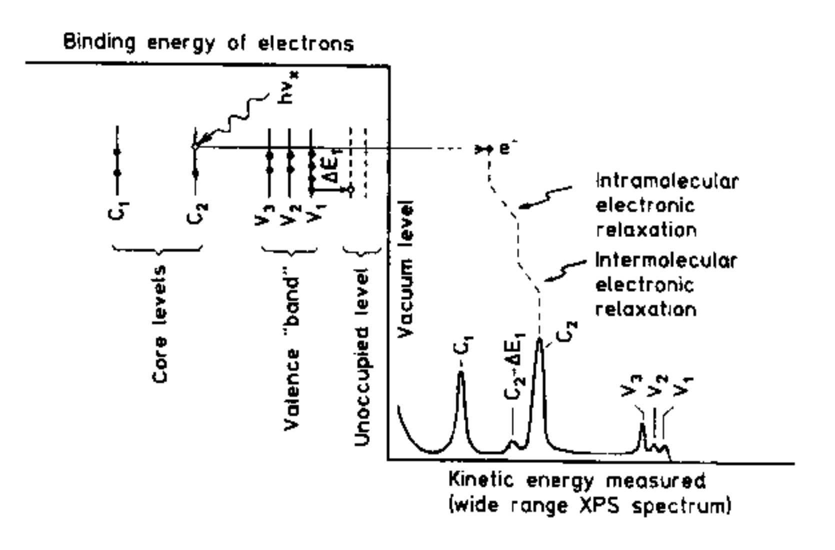


图 21-11 与一个假设的能级构型相关的理想化光电子谱。
光谱峰与能级之间在相关特征上一对一的关系示于图中

让人尤为感兴趣的是,对于有机材料,许多样品和表面处理之间的差别从结构的角度来说都是非常微妙的,这些结构包括如下效应:氢键合、异构化作用、群取向、交叉耦合、或构造次序。大多数的这些第二类效应一般不能由核心级光谱分辨,但可以由 VB 光谱分辨。对聚合物中主要效应和第二类效应的解释目前还仅限于一个很窄的范围内(Pireaux 等,1981;Orti 等,1990)。VBXPS 在聚合材料中的应用最近已由 Salaneck(1991)和 Pireaux 等人(1990)作了综述报道,读者可参阅综述获得更详细的信息。

尽管 VBXPS 作为一个化学结构的高灵敏探针的应用具有巨大的潜力,我们上面所提到的一些问题还是限制了它的进一步应用。为了克服较低的 VB 光致电离有效截面,在传统的 XPS 仪器中需要很长的探测时间以获得一个合理的信噪比(Pireaux 等,1981)。现有新型仪器配有改进了的电子分析仪、多通道探测器和来自旋转阴极或同步加速器的高 X 射线通量,这极大地改善了其不利因素。然而,问题仍然存在,将有机样品曝露在 X 射线辐射中时间越长就意味着辐射损伤几率越高,如上述对 XPS 的讨论一样。因此必须非常小心地识别是否有任何辐射性损伤出现。第二个主要的问题是由于价带光谱本身的复杂性造成的。当然,从原理上说是这种复杂性提供了有关表面的丰富的化学细节信息,但它也使得对光谱数据的解释变得很不直观。一般说来,很有必要计算价带的分子轨道以便为复杂光谱的解释奠定基础(Boulanger 等,1989,1991;Orti 等,1990)。所幸的是,随着计算能力和电子结构算法的不断发展,这类计算已变得更加直接,尽管还没达到可让标准用户去计算的水平。

· p. 706 ·

即使存在着上述的困难,VBXPS 独特的指纹印属性使得它被许多人用来研究聚合物中存在的各种问题。具有相同核心级光谱的不同聚合物显示出完全不同的价带光谱,这个

观察结果正表明了该技术的独特之处。图 21-12 说明了这一点，其中三种相似的聚合物是烃类聚合物聚乙烯，聚丙烯和聚(1-丁烯)(Briggs,1989)。其它系列的也可说明该技术独特性的聚合物包括：聚苯乙烯-聚(p-苯基)，聚丙烯氧化物-聚(乙烯甲醚)，聚(*n*-丁基丙烯酸盐)-聚(*i*-丁基丙烯酸盐)-聚(*t*-丁基丙烯酸盐)以及聚(*cis*-1,4-丁二烯)-聚(1-丁烯)(Pireaux 等,1981,1990;Castner and Ratner,1990;Stickle and Moulder,1991)。观察表明，VBXPS 不仅可以区分不同成分的聚合物，还可以区分具有相同化学式但不同键组织即同分异构体的聚合物。文献中有许多例子表明了 VBXPS 具有独特的本领，可区分聚合物中的精细结构如头对头、头对尾连接，立体异构体和构型规正度(Pireaux 等,1981)。图 21-13 表示全同立构和间规立构(反式立构)聚丙烯的 XPS 价带光谱。然而，正如我们所预料到的，VBXPS 独特的"指纹"特征经常伴随着对光谱的基本分析的困难。大量的对各种聚合物的理论模拟工作对光谱分析起到了辅助作用(Boulanger 等,1989,1991;Orti 等,1990;Pireaux 等,1990;Delhalle 等,1987;Cain,1988)。VBXPS 还被广泛用于

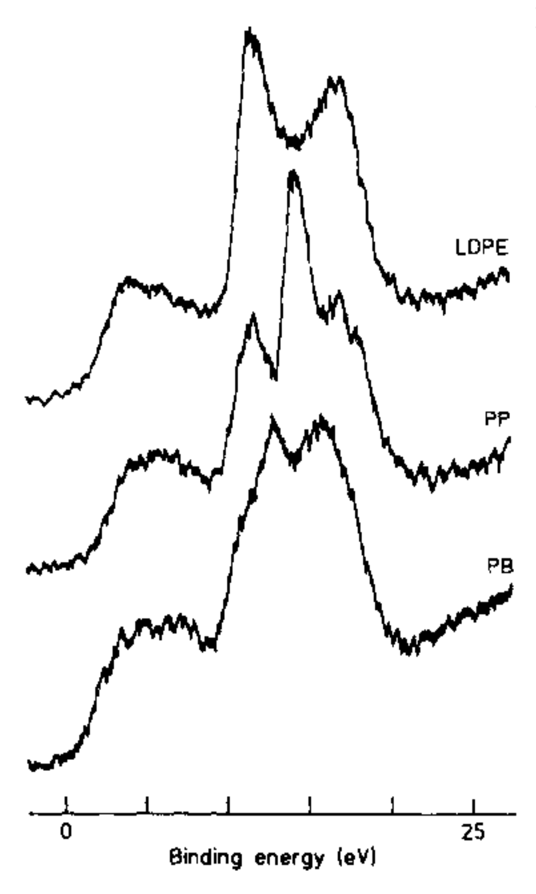


图 21-12 烃类聚合物的价带光谱：低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)和聚丁烯(PB)。所有这些聚合物具有相同的 C1s 光谱。摘录于《Practical Surface Aralysis》(Eds.:D. Briggs, M. O. Seah)

聚合材料的导电性研究，以期将聚合物的电子结构与导电性联系起来(Pireaux 等,1990;Monkman 等,1989;Obrzut 等,1989)。VBXPS 在聚合物导电性研究中的应用已由 Salaneck 作了综合评述(1986)。对于有关 VBXPS 在有机材料一般领域之外的应用如超导体、腐蚀等方面，读者可参考 Sherwood 和他的同事们的工作(Sherwood,1991;Thomas 等,1990)。

· p. 707 ·

还可以利用 UV 光子使价电子电离的方法探测价带。基本上可获得与 VBXPS 的软 X 射线探针法相同的信息，但主要的区别在于不同价态光致电离的有效截面不同，因此 UPS 光谱通常产生跃迁，这在 VBXPS 中是

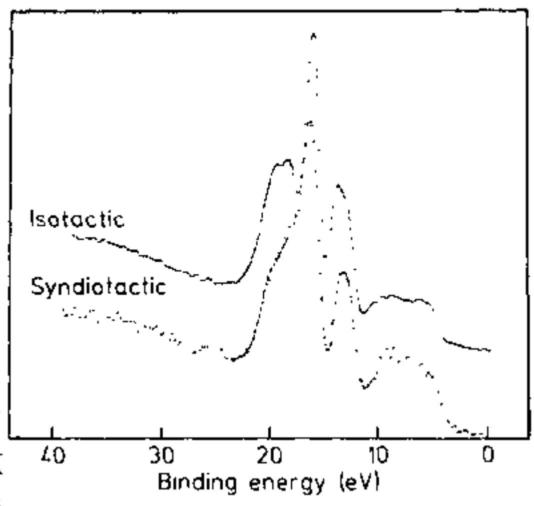


图 21-13 全同立构(iso-)和间规(syndio-)聚丙烯的价带光谱

很难观察到的，当然相反的情况还可能发生其它跃迁。因此，使用两种类型的光子探针都可获得 VB 光谱，并且两种探针都可被容易地安装在同一仪器中，这是一个优势。通常使用的 UV 光子能量约小于 50eV。线光源(原子发射)的优点在于它们固有非常窄的线宽，约在几个 meV FWHM 的量级(Pireaux 等，1981；Salaneck，1981)。相应地，可期望获得详细的价带光谱。然而，在固态有机材料(主要是聚合物)的研究中还没能发挥出 UPS 的高分辨率的潜能，因为分子轨道聚合成带并由振动激发宽化，因此在室温附近一个价带峰的线宽为≈1eV(Salaneck，1981；Duke 等，1978)，这个值要比激发线宽大得多。图 21-14 示出了聚苯乙烯(Polystyrene)的两条价带谱的对比，它们分别来自单色化的 Al K_α 源和 40.8eV 的单色化的 He Ⅱ 线光源(摘自 Salaneck，1985)。然而，UPS 确实比 VBXPS 具有一个突出的优势。UV 激发的光电子的低动能(0－40eV)使得光电子的平均自由程较小，因此其逃逸深度较小，约 0.5nm。因此 UPS 的表面选择能力比 XPS 或 VBXPS 强得多。然而，与之相应的问题是在如此浅的分析深度内，表面污染可以很容易地主导观测光谱，因此超清洁的样品和分析腔对准确的研究结果是很必要的。这对于聚合物和分子膜可能是一个较特殊的问题，因为这些表面不能用传统的表面处理办法，如对分子结构不造成大范围破坏的溅射法来清洁。

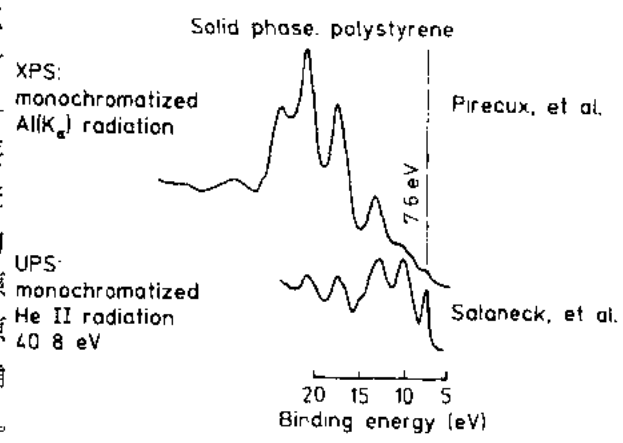


图 21-14 单色化的 AlK_α 和 He Ⅱ 放射源获得的价带光谱比较

21.2.3.3 X 射线近吸收边精细结构(NEXAFS)

• p. 708 •

在前一节中已指出，利用 UPS 和 VBXPS 技术，UV 和 X 射线光子可被用来激发价带内的跃迁，并进而产生包含有关有机材料中化学和电子结构的有价值的信息的光谱。采用 X 射线将内部核心级电子激发到价带的方法也可能获得有关价带信息的一种替换方法，并已在固体衬垫基底上聚合物和薄分子膜的表面中电子结构和官能团的取向的表征中发挥了作用。其光谱法机制包括 K 层电子被激发到未占据的恰低于电离阈值的轨道上的一种 X 射线的吸收，因此被称为近边界 X 射线吸收精细光谱。当激发态弛豫时，会发生 X 射线辐射，但同时也会发射出二次电子。由于其平均自由程决定了电子发射定位于表面附近，因此可对其进行探测以提供一种表面选择性测量法，如其它的光子出射的光谱一样。不考虑发射的二次电子的特定能量，对发射的简单观测可视为 K 层电子被激发到初始 X 射线吸收中一个未被占据态的一种信号。然而，为了研究这种方式中未被占据的价带态的能量分布，有必要改变或调整入射 X 射线能量。在实际工作中这由同步加速器源来完成。这样，表面 NEXAFS 光谱可通过测量二次电子的产生与入射光子能量的作用关系来获得。研究表明，NEXAFS 可用来研究固体表面上化学吸附的小分子的取向和键合，并可研究 Langmuir-Blodgett 膜(Soloman 等，1990；Skotheim 等，1989；Kabe 等，1988；Outka 等，

1988;Friend,1989)。有关1987年前该方法在固体表面上各种分子的取向和分子结构的研究中的应用,读者可参考Stohr和Outka的综述文章(1987)。与广泛应用于聚合物表面分析的XPS方法不同的是,NEXAFS在该领域仅有极有限的应用。其原因主要可归结于它需要一个可调节的X射线源,而只有同步加速器可满足这种工作状态。此外,正如我们所料想的VB光谱术一样,NEXAFS光谱通常非常复杂。所研究的聚合物包括聚苯乙烯(Outka and stohr,1988),聚乙烯(Rabe等,1988)和聚酰亚胺(Jordan-Sweet等,1988;Jordan-Sweet,1990;Kowalczyk and Jordan-Sweet,1990)。NEXAFS还用于研究聚合物和金属间的化学反应(Jordan-Sweet等,1988;Jordan-sweet,1990;Kowalczyk and Jordan-Sweet,1990)。所研究的系统包括铝在聚酰亚胺上的沉积和聚酰亚胺在多种固态金属衬底上的吸附作用。这些研究表明,NEXAFS是研究相当复杂材料系统的键合反应和分子取向的一个有力工具(Jordan-Sweet,1990)。然而,对于VBXPS和UPS,同时需要计算分子轨道以获得详细的光谱测定和实验数据的定量解释。并且,对于许多有机材料来说,X射线损伤一直是一个潜在的问题。

• p. 709 •

21.2.4 电子入射、电子出射

如果将入射探针粒子由光子改换为电子,那么包括激发和散射在内的探测机制的基本性质就要极大地改变了。这两种探针的动量、电荷和基本的量子统计性质都截然不同,它们使分析实验的特征及从中获得的信息都发生了改变,有两种基本类型的实验:相对于靶以宏观距离移动的源向外产生的电子束以及相距仅原子距离的源在近表面处产生的电子。第一种分类的方法中包括AES、EELS、HREELS、LEED和TED。第二种分类的方法中包括燧道方法、IETS和STM。在下文的概述中依次讨论每种分类。由于STM和与电子探针无关的原子力显微术(AFM)之间紧密相联,这两种技术在STM节中一起讨论。分开讨论有利于本章结构更具条理性,但另一方面将会消除一些有用的介绍,因此这两种技术无论从仪器还是从成像能力方面上说,都具有高度的互补性。

• p. 710 •

从仪器的角度上来说,在AES、EELS、HREELS、LEED和TED实验中,其入射部分要求有势场梯度将电子加速到期望的动能以及电子镜片用以产生具有所期望的空间组织和方向的电子束。从某种意义上说,这是有利的一面,因为与那些利用各种光源、光学材料和物理机理操纵光子能量的方法相比,采用与上述相似的方法可在很宽范围内控制电子能量。当然,这要求电子束必须能自由传播,因此真空环境是很重要的,这样它对液体或气体的原位分析能力就不能像以光子为基础的技术那样可行了,所以,从这个意义上说,使用电子束就不如使用光子技术了。从初始碰撞过程的角度看,它与靶原子的动量和能量交换过程也与光子技术具有很大的不同。首先,其碰撞机制更为复杂,当然这也可提供更多信息;事实上,从原理上说电子入射-电子出射技术可比光子入射-光子出射技术提供更多的信息。入射电子可引起多级内激发和衰变,其中最重要的就是俄歇过程,它是AES的基础。它们还会经历电子或振动态激发带来的一级能量损失,这便产生了电子能损或EELS光谱。由于与电子态间的空间相比,振动态之间的空间相对较小(一个数量级左右),因此必须使用高分辨率的测量工具才能用这些方法获得振动光谱,而只有EELS具有这种分

辨率。EELS 在这种高分辨率下的工作模式被称为高分辨电子能量损失谱或 HREELS。而且，当电子被加速到高动能时它们的波长变短，并且很易被控制到接近原子空间的量级，以便进行材料的衍射和成像。这些效应导致了 LEED 和 TED 衍射实验以及非常普遍的透射电子显微镜(TEM)成像技术的出现。其次，相等能量的电子束和光子束入射到一个块状固体表面时，电子束穿透固体的深度要浅得多。这是因为在穿透过程中，电子相对于光子而言将更强地将固体中存在的电子散射掉。这些散射过程在固体基体中产生了大量的二次的或更进一步的过程，这同时还要由初始电子能量决定。这就带来一个问题，因为对于通常的电子能量，二次过程大部分是电子从结合态的电离过程，这通常导致对有机材料的不可逆的、破坏性的化学变化。这些考虑对外部电子束实验如 AES、EELS、HREELS、LEED 和 TED 等都很重要。因此，除非在这些方法中用极低的电流，否则对有机表面详细信息的这类分析不会有用。

对于远距离检测技术，AES，EELS，HREELS，LEED 和 TED，探测机制包括一个电子从样品被发射到真空中，这样就遇到了上节中所提出的要考虑的问题。特别地，因为发射或散射电子的动能在光子入射-电子出射技术所讨论的范围之内，显然它们的逃逸深度也应相等。这样电子入射-电子出射技术也应是非常具有表面选择性的，这当然在表面分析中是一优势。另一重要的方面是聚焦电子的能力也得到了很大发展，例如，TEM 包括原子分辨束，因此电子探针技术的成像本领非常好，可获得纳米尺度的信噪比。将上述信息总结起来说，远距离检测的电子入射-电子出射过程就是：易于控制，有表面选择性并对结构细节有较高的灵敏度，但由于机制的复杂性以及材料破损等问题，并不可能总提供有用的分析。

· p. 711 ·

与上述实验相比，在仪器和物理机制方面，IETS 和 STM 实验与它们都完全不同。这两种技术都在导电衬底的埃量级内放置一个电压偏压的电极以使得电子在衬底和电极间穿越势垒隧道并通过一个居中的超薄膜、待研究的表面层或一个开口。对于 IETS，源和样品层是专为每种测量制作的一个小的固态装置的整体部分。在两种技术中，穿越隧道电子的能量如下控制：以相对于支承(或可能)样品的基平面的一个较低的电压加偏压于源极，一个平面电极或一个触点。因为与待研究分子的相互作用机制包括一个隧道穿越电子到(或来自)基平面的行程，因此这些分子绝对必要在一个可允许穿越的层中，通常被制作成 ≈1nm 或稍薄些。相互作用机制可以很简单，只要允许穿越即可，以便观察分子是否处在表面的每个点上(由 STM 成像)，其相互作用机制也可以很复杂，例如，将其与振动态耦合获得振动光谱(IETS)。

21.2.4.1 俄歇电子谱术(AES)

经过多年发展，俄歇电子谱术已成为表面分析较为完善的技术之一。在三种传统的表面选择性技术 AES、XPS 和 SIMS 中，据称 AES 在 80 年代早期已占据了世界范围内所有的这三种表面分析仪的 50%(Seah，1984)。尽管它如此普遍，AES 在有机材料的应用并不多见，主要是因为样品带电和电子束引起损伤。然而，AES 确实具有独特的本领，很值得在本篇综述中提一下，

其基本原理在最近的几篇综述文章中已有讨论(Ramaker，1991；Chang，1987；Pater-

son，1987；Seah 和 Briggs，1990）。其机制非常独特，决定于多次内层跃迁。以能量为 1－10eV 的电子束轰击样品，使得核心电子由能级 E_x 发射到另外一个任意能量的状态。而后核心孔洞由一个内过程填充，即一个来自能级 E_y 的电子掉入核心孔洞中。为使能量守恒，第三个能量为 E_z 的中子同时从原子中发射出来。这最后一个电子，又称作俄歇电子，以动能 E_a 逃离进入一个连续介质中，E_a 可由下式近似估计：

$$E_a = E_z + E_y - E_x \tag{21-14}$$

该等式的重要之处在于，俄歇电子能量不依赖于入射电子（或 X 射线产生的俄歇发射中子光子）的能量，只要入射粒子能量足够大产生核心孔洞即可。因此俄歇电子能量直接揭示了靶原子的特征。其能量一般在 0—2keV 范围并且可很好地表征特征元素。基于这个原因，俄歇谱术与 XPS 相似，对元素识别极其有用。此外，因为其机制包括一个电子从表面逃逸到真空中的过程，于是存在一个与此过程相联的特征逃逸深度，因此该技术是表面选择性的。对于动能为 0－2keV 的范围，有效分析深度为＜10nm（Seah 和 Briggs，1990）。使用电子作为探测束的一个突出优势在于将电子束聚焦到一个非常小的尺寸要相对容易些。因此在小面积分析中 AES 要比 XPS 占有很大的优势，因为 AES 仪器的侧向分辨率可高达 3—5nm（Powell 和 Seah，1991；Takutaka 等，1987）。这使得它被常规地用于表面分析中，该技术通常被称作扫描俄歇显微术 SAM（Frank，1991；Browning，1987；Kelley，1991）。俄歇电子来自于内层能级，与 XPS 一样，这些能级对化学键合灵敏到一个可以测量的程度。因此，AES 可以提供有关化学键合的信息，这些信息可通过测量峰位漂移和曲线形状而获得（Ramaker，1991；Paterson，1987）。然面，由于二次电子过程对表面的损坏会使得信息容量减少（Chang，1987），这种损坏对有机材料尤其严重，并成了该技术在有机材料分析应用中的一个制约因素，这一点从文献中缺少其应用实例可得到证实。一些聚合物已被研究，包括聚氯乙烯（Cota 等，1986）和苯乙烯聚丁橡胶（Lin，1987）。AES 对有机材料最多的应用是采用 AES 与离子溅射并存的方法分析金属-聚合物界面的纵深剖面图（见 21.2.7 节）。应用实例包括对 TbFeCo-光聚合物（Hashimoto，1991），Cu-Ti-聚酰亚胺（Furman 等，1990）和 Al-聚丙烯（Andre 等，1990，1989）等结构中的界面分析。AES-离子溅射比测射-XPS 纵深剖面分析更具优势，因为通常 AES 可分析的区域至少比 XPS 要小一百倍左右。主要是因为这个原因，纵深剖面图现在是俄歇分析的最重要的模式。最后必须指出的是，进入和离开样品的大功率的电子通量由于二次过程而永远不等，因此必须快速将过剩电荷泄放，否则样品电势的变化将使俄歇线的能量出现严重错误。由于大多数有机物是绝缘体，带电问题变得很严重，并很难去补偿（Chang，1987）。

• p. 712 •

21.2.4.2 电子能量损失谱术（EELS）

在电子能量损失实验中，一个具有固定能量的（好比是单色的）电子从一个原子或原子群非弹性散射出来，其动能损失恰转化成与散射中心相联的一个量子态的激发。在 EELS（一个传统的专用指电子激发的大写名称）中，样品受到一个很高能量（通常为 100keV 或更高）的电子束辐射。在许多情况，辐射以透射的模式作用于薄膜样品；否则它以被表面反射的形式作用（Strydom 和 Holfmann，1991）。入射的电子引起大量不同的过程，并使得出射通量有多种能量增长。然而，对于 EELS 仅测量散射电子的某选定动量和能量范围，以将目标集中在由内层电离、带内和带间跃迁以及等离子激发所引起的能损

上。这些过程所引起的电子能损一般为从1－24eV。这些能损正是样品中某特定原子的特征参数，因此可作为元素识别的基础，这一点与XPS和AES的应用相似。理论上，EELS应该是表征有机材料的一个很好的技术，因为非弹性电子散射对低质量元素如碳、氮、氧尤为灵敏，而这些元素正是聚合材料中最普遍的(Williams，1984)。然而，由于获得信号的需要而采用高能量的入射电子和电子束电流，使得样品发生严重损坏，因此EELS在聚合材料的分析中的应用很有限。此外，在EELS分析的透射模式中，样品的制备非常乏味，因为必须要制备极其薄的膜样品；样品厚度应该比非弹性平均自由程小得多，对有机材料来说，在所用的能量下，测得的非弹性平均自由程约为160nm(Reimer，1984)。还应该注意的是对于EELS和TEM相似的条件，即$>10^2$keV电子束。基于这一点，EELS可为材料分析提供非常高的侧向分辨率，在几个纳米的量级(Briber 和 khoury，1988；Cazaux 和 Colliex，1990)。

• p. 713 •

文献中已发表了几种聚合物的EELS光谱(Ritsko，1979；Ritsko 和 Bigelow，1978；Ritsko等，1978)：聚乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯吡啶和聚氧亚甲。然而，没有进行定量分析去确定相对组成。Briber和Khoury(1988)研究了采用EELS在某一局域尺度内去定量测量聚合材料的原子组成的可行性，他们使用尼龙-66和聚(三氟化氯乙烯)作为试样系统。该研究获得了两种聚合物组成的测量与计算结果之间合理的一致性。测量期间要特别小心以确保不对样品进行显著的辐射。这类测量表明，如果在最终分析数据前可适当地注意评估辐射损伤对光谱造成的影响，那么在微米尺度上EELS是检查聚合物组成的一个有效手段。研究还表明，该技术对于分析聚合物掺杂系统中不同相的组成具有潜在的应用价值(Briber 和 Khoury，1988)。

21.2.4.3 高分辨电子能量损失谱术(HREELS)

HREELS实验本质上与EELS实验相同，只是它使用能量更低的电子去散射样品，并且在很高的精度内测得的要小得多的能量损失。该测量实验用来确定一个材料表面的振动模式，因此对于有机材料应是较理想的，包括分子和聚合物，它们都显示出与化学键类型和分子中对称性相关联的丰富的振动结构。因此，HREELS现已快速发展成为探测表面的物理和化学现象的非常有用的手段之一(Erskine，1986)。为了获得表面振动的最佳激发，通常使用1－10eV的低能电子。在这个能量范围内，电子的平均自由程非常短，≈2nm，因此透射实验几乎不可能，因为如此薄的自由态膜几乎得不到。所以只有进行反射实验。被研究物体的能损范围在零到几百个meV之间，对应于分子团的局部振动的激发以及任何现有正常晶格结构的本征会聚振动(光子)的激发(Pireaux 等，1990a，b)。对于相互作用机制和分析方面的详细的讨论，读者可参阅最近的有关HREELS的综述以及书目(Pireaux 等，1990a，1991；Dubois，1993；Ibach 和 Mills，1982)。

采用HREELS去表征材料的表面具有几个突出优势。HREELS技术的最重要特征之一是由于其低能电子的较短平均自由程导致的较强的表面选择能力；通常可达有机材料的最上部2nm处(Gardella 和 Pireaux，1990)。类似其它振动光谱技术，HREELS对所分析材料的分子属性较灵敏。特别是，从原理上说它有可能获得表面区域中有关集团的化学结构、构型规正度和取向信息(Pireaux 等，1991)。在表面分析中其独特优势在于包括氢在内的某些物质可由HREELS探测，这对大多数其它表面分析方法都是一个难题，因为它

们可以对元素周期表中几乎每个元素都较敏感，唯独除了氢，如 XPS 和 AES。在 HREELS 中，通过测量氢对分子振动的影响而间接探测 H，例如，可测量有机材料中 CH_x，O—H 和 N—H_x 的官能团(Pireaux 等，1990b)。在理想条件下，HREELS 光谱仪能够探测到密集度在 10^{-3}个单层以下的分子的表面层(Erskine，1986)。

• p. 714 •

HREELS 分析法也具有缺点。特别考虑到对于有机材料，就是电子引起的损坏的可能性。然而，由于通常的电子束能量在 10eV 的数量级，不会出现损坏，除非发生类似下面将要讨论的情况，使用电子溢流枪去中和非导电材料如聚合物的带电表面。HREELS 可被看作是经典的光子入射-光子出射的红外和拉曼光谱术的表面对照物(Pireaux 等，1990b)，因为它们实质上传递相同类型的物理信息(Ibach，1977)。然而，一个明显的区别在于，从传统上说，与这些光子光谱法相比，HREELS 的不足是更糟糕的仪器分辨率。例如，采用红外光谱法很易达到几分之一 meV 的分辨率，而目前的 HREELS 仪器的分辨率在 3—10meV 范围内，这是由测量弹性(零能损)峰的 FWHM(半高宽)所得。最近的发展表明，在 HREELS 上可达到优于 1meV 的光谱分辨率(FWHM)(Willis，1990)，该值正接近红外反射吸收光谱术的分辨率(见 21.2.2.8 节)。然而，这个分辨率还是很难获得，并且在标准仪器上不存在。正如我们对电子入射-电子出射技术所预料到的，对许多有机材料出现的另一个问题是与分析非导电样品相关联的表面带电。实际上，带电问题已成为 HREELS 对非导电材料应用的一块主要的路障。研究发现，带电问题可通过采用高能电子(1－2keV)的低电流(<1mA)同时充斥整个样品来解决(Liehr 等，1986)。然而，采用如此能量的一个电子溢流枪又会对有机材料产生另外的问题，即电子产生的损伤(Pireaux 等，1990a)。这里可运用些技巧，即使用沉积在某导电衬底上的极薄(≈15nm)的聚合物膜，该方法通过快速泄放积累的表面电荷到衬底中，可防止表面带电以及电子溢流枪引起的损坏(Vilar 等，1987)。最后一个困难是现已知有多种类型的散射机制都涉及到电子的能量和动量与振动态之间的相互作用，但经常不清楚在一个特定的实验中是它们中的哪一个或哪种组合发生作用。由于从结构和定量的角度去分析光谱都需要明确其正确的散射机制，因此，到目前为止以定量的方式去使用有机材料的光谱强度还是不可能的(Pireaux 等，1990a，1991)。与散射深度同量级的表面粗糙度的存在又给这些纠缠不清的机制提出了一个难题，因为区别机制的方法之一就是仔细测量光谱的角度对散射(出射)束角度的依赖关系；然而粗糙的表面破坏了这种测量。基础研究还要深入进行，以理解 HREELS 中散射过程的基本机制。

• p. 715 •

第一例报道 HREELS 在有机材料中的应用是在 1986 年，当时观察到了聚乙烯的高分辨电子能损谱(Pireaux 等，1986)。从那以后，其应用已扩展到了其它聚合物系统，如聚苯乙烯(Vilar 等，1987；Pireaux 等，1987；Vilar 等，1989)、聚酰亚胺(Pireaux 等，1990b，1989)、聚异丁烯酸甲酯(Pireaux 等，1990a，1991)、聚乙烯醇、聚丙烯酸(Pireaux 等，1989)和聚碳酸酯(Apai 和 Mckenna，1991)。几篇有关 HREELS 在 Langmuir-Blodgett 分子膜研究中的应用的文献也已出版(Wandass 和 Gardella，1986，1987)。最近，Purtell 和 Pomerantz (1991)已利用 HREELS 研究了与润滑作用相关的表面。他们特殊的样品包括吸附在溅射的碳上的一层硬脂酸。由于 HREELS 对物质的分子属性非常灵敏，该技术还被用于研究

真空沉积在聚合物表面上的一薄层金属与该聚合物的化学相互作用。研究的系统包括Al-聚酰亚胺（Pireaux 等，1988，1989，1990b）、Al-聚乙烯醇，Al-聚丙烯酸，以及Al-聚苯乙烯（Pireaux 等，1989）。其逆过程，亦即，将聚酰亚胺前身沉积在一个金属衬底上，也被用来形成金属-聚合物界面，并且该界面也由HREELS作了研究（Jones 等，1989a）。纯聚酰亚胺以及涂铝的聚酰亚胺的HREELS谱示于图21-15（Pireaux 等，1989）。正如图中所示，C=O伸展模式特征的部分出现以及对称的v_2(O=C)带平行强度的降低都表明逸散的Al原子之间的相互作用涉及到—C=O处，并且同时发生的(C—N)带强度的降低和沉积Al原子对邻近C—N带的影响是一致的。这些结果是对XPS分析此类系统结果的极好补充（见前一节有关XPS）。近期该技术在有机表面的应用可见综述（Dubois，1993）。

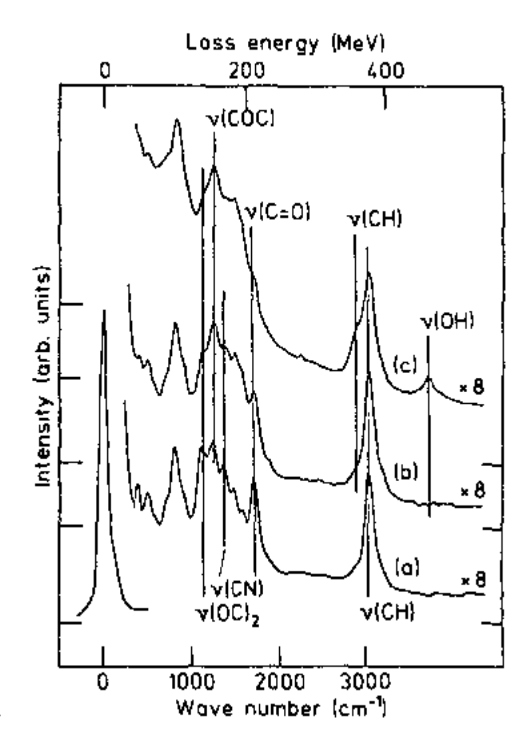


图21-15 聚酰亚胺膜和逸散的铝之间界面形成的高分辨电子能损谱（HREELS）的振动谱。(a)清洁聚酰亚胺膜表面；(b)带有1/10的铝层；(c)带有½的铝层

· p. 716 ·

相对于其它表面分析技术来说，HREELS在聚合物中的应用尚属新鲜事物。这项技术的潜力已表现在它可提供有关表面官能度以及这种官能度相对于材料表面平面的取向等信息（Pireaux 等，1991）。然而，该技术真正潜能的实现还要依靠于对低能电子与固体材料表面相互作用机制的更进一步的了解。

21.2.4.4 非弹性电子隧道谱术(IETS)

IETS技术是一个非常独特的表面分析实验，与其它任何类型的实验都不同的是，对每一次实验都要有一个专门制作的平面的固态金属-绝缘体（包括样品）-金属（MIM）隧道装置，实验结束该装置也就废弃了。现在我们来看这类可分析的样品，它们是吸附的单层和纳米尺度的薄膜，被夹在一个覆有纳米尺度的无针孔的绝缘层（通常为带有氧化膜的Al）的导电衬底与一个其顶端电极可在合理实验温度渡越到超导态的真空沉积的金属之间；通常选用Pb来完成这个功能。仅从上述这一点似乎就可能完全阻止这种方法的使用，但事实上，在IETS发展的早期，它作为测量吸附在平面金属氧化物表面（尤其是Al_2O_3，一种具有实用意义的氧化物）的分子的振动光谱的技术就显示出勿庸置疑的灵敏性（Hansma，1987）。进一步的研究表明，该技术对某些特殊情况的分析中非常有用，如，分析有机分子包括聚合物与一些金属氧化物尤其是Al_2O_3之间的键合的和化学的作用。还开发了一些它在实际中的应用如涂料在金属氧化表面上的粘附力（Henriksen 等，1988；Colletti 等，1987）。

IETS的原理在文献中已有详细讲述（Hansma，1987；Henriksen 等，1988；Lambe 和

Jacklevic,1968),这里仅作简短讨论。当偏压作用于 MIM 装置时,电子开始穿越绝缘势垒并产生电流。当穿越势垒的电子的能量与衬底表面(金属氧化物)上吸附的分子的振动能相等(与之共振)时,隧道电流发生变化并且标志着振动态的存在,其能量为设置电压所决定的电子能量;这个谱也就由此得到了。重要的一点应该指出的是,拉曼和红外的放射性的跃迁都可能发生,因此与前面所说的两种光谱法相比,它可为分析提供额外的谱特征。我们已讲过,IETS 的灵敏度足够在小于 $1mm^2$ 的接合处观察某有机物分子一个单层的一小部分(Hansma,1987;Cederberg,1981)。然而,分子层的精确厚度和特征的分析是很苛刻的,因为实验表明,在某些情况下即使是很严密压实的单层也会出现问题(Sondag 等,1991),通常一个单层最适合于作隧道光谱(Hansma,1987)。为了观察到研究物品的典型振动特征,能量分辨率必须在 1meV 的数量级或更好些(参照上面对 HREELS 的讨论)。这可通过用液氦冷却的方法达到,液氦冷却即可降低电子能量中的热宽化效应,又可允许顶端电极达到超导态,从而提高装置的工作效果。典型隧道光谱的仪器分辨率为从 1meV 到 4meV,最好的分辨率约为 $2cm^{-1}$。本装置可获得从电极金属的光子能量以上的区域($\approx$ 100—$200cm^{-1}$)到电子跃迁的能量区域的有用的谱。

· p. 717 ·

在过去的 20 年中,IETS 已被广泛用来分析小分子在金属氧化物表面的吸附作用。对于此类应用的详细内容,读者可参阅 Hansma(1987,1977)写的综述文章。一些研究小组还利用 IETS 去研究聚合物在铝和镁的氧化物上的吸附作用。这类聚合物包括聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚异丁烯酸甲酯、聚乙烯乙酸酯、聚丙烯酸以及热固聚合物(Mallik 等,1985;Colletti 等,1987;Comyn 等,1981,1983)。

然而,从上面的讨论我们也可以很容易地看出,IETS 也存在几个严重的缺点。样品的制备非常复杂并且其中几个特殊的步骤对材料要求很严格。图 21-16 示出的是 IETS 样品的示意图。制备步骤是:将衬底金属(通常用 Al)真空沉积在一个载玻片上,金属被氧化以形成绝缘屏蔽,待研究的材料吸附或涂在屏蔽氧化层上,将铅顶端电极真空沉积在吸附层上,最后,将两电极连通检测回路。测量中此装置浸漫在液氦中。在样品制备中必须非常小心以保证数据的可重复性。此外,IETS 不能用于分析某些金属氧化层表面如氧化了的铝和镁上吸附的分子,尽管我们期待将来 IETS 能被推广应用于其它系统(Hansma,1987)。所有这些缺点都极大地限制了 IETS 在金属氧化层表面上有机分子的吸附作用的研究中的应用,同时也促进了其它技术在获得振动光谱的使用,例如,红外反射-吸收光谱技术,该技术很适合于带有氧化覆层的 Al 表面(见 21.2.2.8 节)。

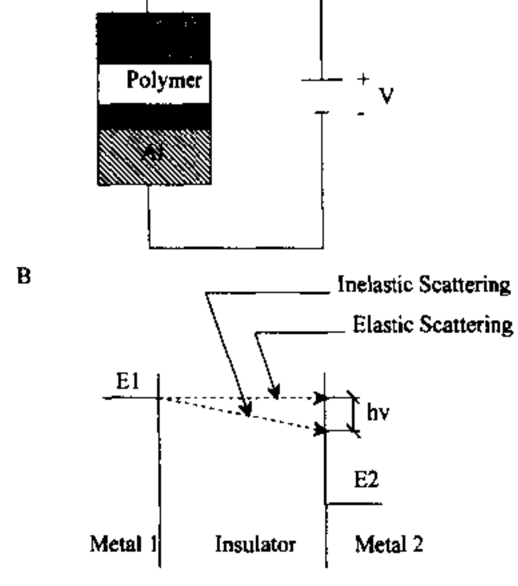


图 21-16 在非弹性电子隧道谱(IETS)测量中典型的样品几何形貌示意图

· p. 718 ·

21.2.4.5 扫描隧道显微术(STM)和原子力显微术(AFM)

STM 和 AFM 的发明(Binnig et al.,1982,1986)开辟了表面科学与技术的新领域(Magonov,1993),因为这两项技术使我们第一次看到了块体材料的表面形貌情况与电子特征在原子尺度上的结合情况。每种方法都依赖于一个接近平面的利用原子尺度的尖端的运动和位置,这些运动和位置由压电传感器在亚埃的尺度内去控制。一个平表面的特征可以作为垂直距离的函数去感知,这种感知是通过加了偏压的金属尖端与导电基板间的隧道电流的变化来达到的,这就是 STM 方法;同样,这种表面特性亦可通过尖端与样品之间作用力的变化来感知,即 AFM 方法。透射电镜观察与衍射方法已经用来分析原子尺度的信息有了很长一段时间,但是仅仅是放置在导电网上的超薄膜才能用来分析,而且样品制备过程常常需要花费很长的时间。透射电镜(TEM)与扫描尖端探针之间的主要差别在于后者可以分析更多种类的样品。正是因为如此范围广的样品都可由扫描尖端探针来分析,使得扫描尖端探针技术被大量用来分析许多材料的表面,尽管这技术还非常新颖。也许在所有可被分析的材料当中,有机材料是最难于用扫描探针技术来分析的了。其主要原因是这些有机材料常常是绝缘体,难于用 STM 分析,另一个难于用 STM 与 AFM 分析的难点是有机材料极易变形("软"材料)。尽管如此,AFM 与 STM 在分析有机材料方面的工作却一直在快速地增加。许多研究小组在使图像解释更加精炼,也有一些人致力于仪器的进一步改进。有理由相信,STM 与 AFM 技术将很快成为一种发展完备的有机材料的表面分析技术。(STM 与 AFM 将在 11 章作详细的介绍)。

正如这一节前言中所介绍的那样,STM 技术是建立在金属尖端(常常是金属钨)与一个近邻表面原子之间的电子隧道效应这一量子力学现象。该隧道现象与 IETS 中的完全一样,但在隧道源的一些具体细节上存在差别,只是后者是一个宏观的大表面,而不是一个局域化的原子尺度上的区域。而且,在 IETS 中,其顶端电极与隧道膜表面有接触,而在 STM(或 AFM)中不需要接触,而且通常接触是不理想的以便不造成机械损害和弹性形变。在样品表面选定区域的隧道电流的高低可产生一个与表面形貌混杂在一起的电子形貌图。在许多情况下,这种图可由一种简单的解释后获得样品表面的物理形貌图。AFM 技术依赖于由非常硬的材料(Si_3N_4)制成的尖端与近邻表面原子之间的一种力,这种力可以是吸引力亦可是斥力。由 AFM 可获得一种表面的势能图,这种图可以在简单地解释下提供样品表面物理形貌的信息。为了更全面地理解 STM 与 AFM 所获图像的样品特征,这些样品尖端与样品表面相互作用的准确机制,我们必须很好地了解。这些机制常常不缺乏广泛的研究和支持的理论,但是不幸的是这些相互作用机制仍然处于发展初期。在现阶段,似乎可以说 STM 无论从实验还是理论上都要比 AFM 更先进。对这些技术涉及到的原理的详细讨论已超出了本综述的范畴,有兴趣的读者可参阅有关 STM 与 AFM 的专业书籍(Magonov,1993;Frommer,1992;Sarid 和 Elings,1991;Sarid,1992;Gun therodt 和 Wiesendanger,1992)。一个较简单的有关 STM 与 AFM 的探针与样品的关系的示意图见图 21-17。

• p. 719 •

在选择一种用扫描尖端成像的方法来分析有机结构的表面时,一定要考虑这些材料相关的特定问题。STM 技术的应用范围仍然很有限,因为这种技术要求样品材料能够具

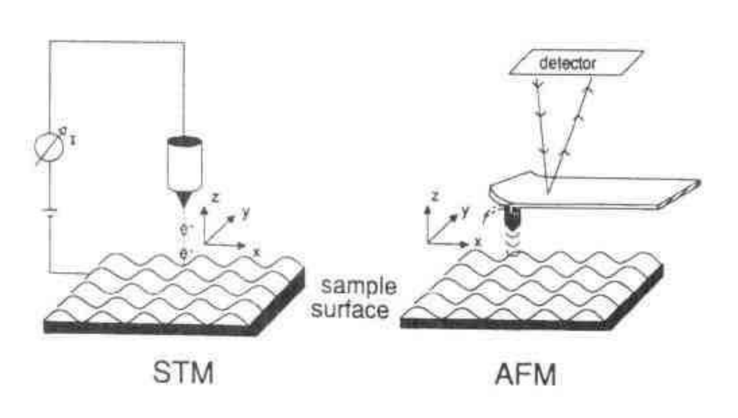
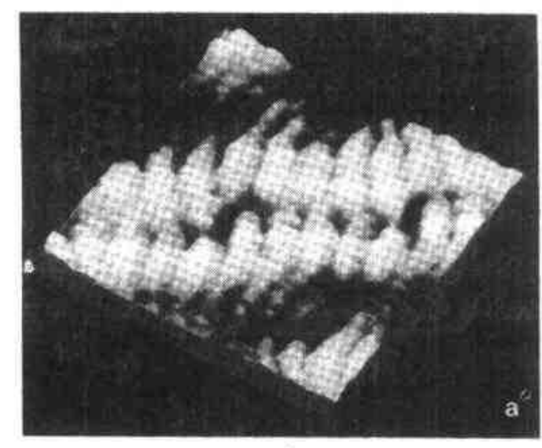


图 21-17　STM 与 AFM 测量示意图

有一定的导电性，至少能够通过极少的隧道电流。一种较为直截的 STM 分析已经用来分析一些具有导电性的聚合物，如聚吡咯和聚苯胺(Madsen 等，1991；Magonov 等，1993a)。另一种可用 STM 分析的有机物是一种用平的有序的导电表面支持着的薄膜，例如，具有高度方向性的热解石墨(HOPG)或者具有取向的晶态金薄膜沉积到断裂的云母片上，有机薄膜非常薄以致于可以通过可测到的隧道电流。这样的一个原子尺度分辨的拓扑形貌像的例子见图 21-18，这里显示的是一种在石墨表面上自组织液晶分子的有序膜。然而，虽然样品具有导电基板和非常薄的近分子层的膜厚，这些样品在成像时一定要非常小心，因为过高的偏电压将会导致不正当的成像和样品表面的损坏(Kim and Bard，1992)。为了更真实地评估有机材料的表面特性需要一个导电的基板以及极薄的膜厚度必须克服。达到上述目的的一种可能是通过一个最近的进展，即利用尖端与样品之间微波频率的交流电流，在这种频率的电流可以使得 STM 用来分析绝缘体，因为这种频率下，只需要基板瞬时极化即可获得隧道电流(Stranick 和 Weiss，1993)。这种交流技术还有一种优点，即当利用可调微波电路时，可以获得不同交流频率时的隧道电流，这样特定分子的电介质谱也可以得到(Stranick 等，1993)。如果特定的官能团可以产生特定的"指纹类"的介质谱的话，这种技术有希望成为一种具有化学灵敏性的原子分辨图像探针。



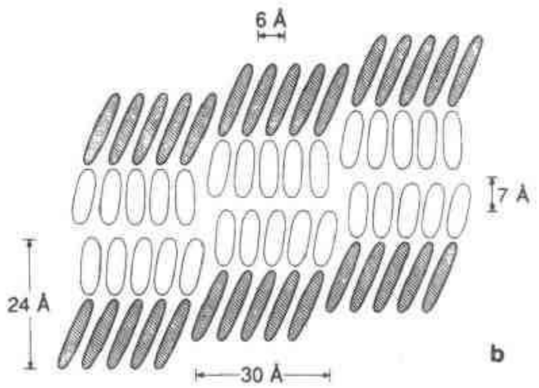


图 21-18　(a) n-烷基氰联苯(nCB，$n=10$)的 STM 图。(b) 显示 10CB 分子堆叠的模型。阴影部分和非阴影部分分别代表烷基尾和氰联苯头的官能团

· p. 720 ·

除了这种新发展的交流扫描隧道技术(AC-STM)外，仅有 AFM 能用来对非导电材料进行图像分析，因为 AFM 对材料的电性能并不敏感。正因为如此，在最近的几年

中，用 AFM 分析分子和聚合物有机材料方面的研究增长很快，最近的综述可见文献(Magonov，1993；Snyder and White，1992；Frommer，1992：Reneker，1990)。AFM 的应用包括聚合物表面的晶态有序化(Stocker 等，1992；Lotz 等，1991)和不同制备条件下的聚合物链的取向化分析(Magonov 等，1993b)。最近的经验表明：在解释 STM 与 AFM 图像时一定要非常小心，因为不正确的成像技术可以导致假像图形的出现(Nawaz 等，1992；Leung 和 Goh，1992)，例如，Leung 与 Goh(1992)的工作表明，在 AFM 观测中施加过量的力(在 10^{-7}N 左右)时，由于金属尖端与聚苯乙烯膜的相互作用，可造成由尖端导致的聚苯乙烯表面的有序结构。有人建议观察生物样品时使用力不应超过 10^{-11}N，当力大于 10^{-8}N 时，将导致表面的大形变(Abraham 和 Bata，1989)。

• p. 721 •

21.2.4.6　低能电子衍射(LEED)与透射电子衍射(TED)

电子可以被加速到具有原子间距尺度的德布罗意波波长的能量。在这些情况下，电子将发生衍射。这样，电子可用来作分析有序化的结构探针。当电子的能量稍低时，仍具有其附加的优势，即从表面散射的电子可以有效地探测到目标材料的最外层原子。这一点导致了 LEED 技术的出现，其能量从 20—300eV 之间被表面反射。在这个能量范围内的电子在目标材料内非弹性散射的平均自由程为 1.0nm 左右，与其它电子能量所对应的平均自由程值相比为最小(Seah 和 Dench，1979)。因此，LEED 具有高度的表面选择性，这种特性使得 LEED 成为表征金属及半导体的单晶无机表面有序化的一种很常用的方法(Woodruff 和 Delchar，1986)。然而，由于电荷积累以及要产生高质量衍射点所需的高电子流对有机样品的损害作用，使得 LEED 在研究有机膜方面的应用相对地要少。为了解决电子束轰击造成的电荷积累问题，LEED 通常只用来研究金属基板上的单层膜。一种相关的技术是 TED，它依赖于透过一层薄的导电膜(几十个纳米或者更薄)面获得干涉信息，而不是像 LEED 那样通过反射。为了让电子束能穿透所分析的目标材料，需要有比 LEED 中电子束能量更高的电子束。如此高的能量可在通常的透射电镜中获得(～10^2keV)，所以，TED 实验的一个优点即其样品可用高分辨成像。同样，由于样品损坏及电荷积累问题，这种实验对研究有机材料仍存在困难，但也有几例极好的研究有机材料的报道。

早期想用 LEED 研究有机物质的企图都失败了，其主要原因是电子束的损坏作用，但对电子束作用很稳定的吸附体来说，似乎可以用 LEED 来进行研究(Firment 和 Somorjai，1979)，面且在实验设备和分析方法上的进展也促进了其它研究(Ohtani 等，1986；Bent Somorjai，1989)。Gui 等人(1991)曾研究过一些吸附体：如苯硫酚，苯硫醇和烷硫醇，这些吸附体均在 Ag(111)和 Pt(111)电极上，Dubois 等(1993)研究过在金上通过化学吸附形成的 *n*-烷烃硫醇自组织单层膜。后者的研究显示：LEED 在有机物中的“探测深度”小于 2.5nm，这一结论来源于如下事实，即基板(金)的电子衍射点没有观察到，虽然自组织的膜厚度只有 2.5nm(Laibinis 等，1991)。而通过对基板上有机膜的结构和有序化研究已获得了极有价值的信息，然而，我们在分析有机物时一定要非常谨慎，因为用 LEED 分析有机物时，电子束将会给有机物样品带来潜在的损害。Dubois 等人(1993)发现，即使在非常低的电流下(低于 $100pA/mm^2$)，几乎比常规 LEED 实验常用电流密度低 4 个数量级照射几分钟亦会给有机物的外层带来巨大损害。

TED 技术可作为 LEED 分析的另一种用来分析有机物膜的方法.特别是这些膜可以用一个导电膜支持,并且这个导电膜很薄以致于可以让足够多的电子穿透并达到分析的目的。Garoff 和 Deckman(1986)曾分析了在导电非晶碳膜上的 Langmir-Blodgett 单层膜。Dorset(1990)研究过在苯甲酸基底上的烷烃膜。在这些研究中发现,有机膜的有序化与基板无关,这样,用真空沉积法所获得的碳膜可以提供一种方便的可透过的基板。由于与非晶碳膜相比,金属比较难于穿透,而且很少有纳米量级的单晶存在,这样使得有序化膜在需要单晶金属作基板时存在问题。一个较容易获得的系统的例子是由真空沉积法做的在 Au(111)膜上的一层单层自组织烷烃硫醇膜(Strong 和 Whitesides,1988)。这个研究第一次发现单层膜是以六方结构排在 Au(111)表面上的。

· p. 722 ·

LEED 与 TED 提供了研究有机膜有序化的极好的方法,特别是利用合适的导电的,无干涉膜而且当实验时采用极低的电子束流以避免电子束对样品的损害。在将来将会在这个领域出现更多的研究事例。

21.2.5 离子或中性子的入射,离子或中性子的出射

许多年来,离子一直是一种传统的表面探针。因为像电子一样,离子可以通过由已经相当熟知的原理制造的静电(磁场)设备较为容易地获得。离子谱学随着对带电离子的复杂的装置及分析系统的建立的能力的不断提高而同时发展。离子束的产生可以如一个便宜的适用于一个现存的真空室上来获得几千电子伏特能量的离子束的离子枪那样简单,也可以很复杂,像为了获得兆电子伏离子束的重离子时还需要安装高能离子加束器系统。因为在带电离子之间的相互作用力以库仑力为主,初看起来,似乎所有的带电粒子在与固体相互作用时都可能具有相似的行为,因面所有带电离子都应该有相类似的表面光谱。然而,事实上却不是这样的,离子与电子之间存在着显著的不同。电子与离子在作为入射探针时存在显著的差别,其差别在于离子可以具有多电荷,而且由于离子质量比电子要大好几个数量级,这样,离子将会具有比电子更高的动量。其中,质子具有比电子大几个数量级的质量这一原因很重要,因为对于恒动能而言,动量随着质量的 1/2 次方的增加而增加,所以,高质量的粒子具有更大的动量。另一个原因,即离子可以具有多电荷,这一点也很重要是因为在一个恒电场梯度中,带电粒子的加速过程将随电荷量的增加而成比例增加,于是,高的离子电荷会导致高的动能。与后者相关的一点是在产生一束自由离子束之后,离子上所带电荷的符号及电荷量均可通过与由特定原子所确定的特定的电荷状态进行电荷交换而很容易地达到。而且,其中一个可能的电荷态是零电荷,这样,具有确定能量和动量的中性离子束就可由离子束获得。无论是中性的还是带电的离子,其初始动量增加所带来的主要作用是在与固体碰撞时,传输给目标粒子的动量亦将增加。这样,就可以理解:几乎所有的离子技术都依靠动量传输效应作为分析机制的一个重要方面。速度值的大小非常重要,因为它确定了离子在固体确定范围的附近所滞留的时间,因此,导致了依靠固体中不同反应机制的时间长短所确定的不同效应,例如:束缚电子的极化与激发。粒子动能大小亦十分重要,因为动能可决定固体中局部吸引(或排斥)势对粒子在势场附近影响的能力。这样,通过改变能量和质量,确切的相互作用机制即可向有用的方向上加以改变来产生一个分析光谱。这些机制包括:(1)像台球那样的与目标核之间的全弹性碰撞,其中包括目标基体粒子弹性反冲,面入射粒子被留在固体中;(2)高的爆炸性碰撞,导致固体在入射

粒子轨道附近不可逆的损坏，同时还有粒子从表面出射出来；(3) 共振碰撞，能够导致不

• p. 723 •

连续量子过程的激发。最有用的一类碰撞是那些在很高动能下(MeV)与特定的核发生核反应的那些碰撞，这些碰撞往往能导致新粒子的出射，或者是光子或者是其它粒子。令人非常惊奇的是，一种碰撞的弹性特征并不显示出与入射粒子动能之间的某种单调关系；特别低能量(≤几个 keV)与特别高的(几个 MeV)能量可导致弹性碰撞，而中间能量(10^2keV)将导致非弹性碰撞。其原因在于以上所给的几种因素之间的相互作用。从那些机制上，可以产生三种不同种类的光谱。第一种，对于具有中间能量及动量的离子和中性子而言，它们将导致非弹性散射，同时，目标基体碎片的出射，这些出射粒子的能量对于分析而言毫无意义，仅仅是出射粒子的种类与数量有用处(SIMS 技术)。第二，对于导致弹性散射的粒子而言，出射粒子的能量，动量以及数目被同时记录下来，被用来分析辨别目标固体被撞区域的原子种类与数量(ISS，RBS，FRES)。第三，对于具有确定能量可以引发特定核中共振量子过程的离子而言，那些不同于入射粒子的在核反应中生成后出射的粒子被记录下来，而且被用来确定碰撞区域特定共振核的数量(NRA)。对于高能光谱，探针离子将深入到目标固体中之后随着深度的增加而逐渐丧失其动能。这种能量-深度之间的关系可用于分析固体不同深度上原子成分。最后，这种破坏性的非弹性散射可以用来作为一种逐层移去或溅射掉固体表层以让新区域暴露的一种方法。当这种溅射与高度选择性的表层结合到一起时，一种深度方向上材料的成分分布的确定就成为可能。这一方面将在其它章节中予以讨论。

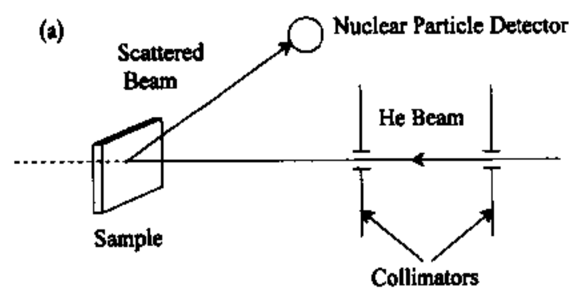
21.2.5.1 卢瑟福(Rutherford)背散射(RBS)

• p. 724 •

有许多利用能量处于 1—3MeV 之间的高能离子束进行表面分析的实验技术。其中包括 RBS。FRES 及 NRA。RBS 是一种用得最广泛的，也是最有用的一种方法，它能用来作为元素识别和非损伤性(通常)深度分布分析，可以分析几乎所有的固体，包括有机材料。RBS 的工作原理非常简单，由于许多涉及到固体基体对于穿过的极高能量粒子(常常是$^4He^{2+}$)的反应的因素幸运地组合面使其原理非常简单。本质上，这些粒子可以看作一种无特征的抛射体，它们在一些具有分散得很开的小散射中心的粘滞介质(电子云)中快速通过。当粒子通过介质时，它们将由于电子的粘性拉力(阻止力)的作用而慢慢减速。这种拉力作用相当于许多与固体中电子的非弹性碰撞，同时，能量消耗使电子激发(Feldman 和 Mayer，1986)。穿过固体时的能量损失将与路径长度成直截的比例关系。最终，离子将碰上原子核并发生动量传递而反弹，突然减速。其中有些离子将在发生弹性碰撞后慢慢减速，而从表面发射出来。这些背散射粒子被记录下来，并且与人射粒子的初始能量相比较，这样，即可获得能量损失谱。通过运用动量及能量守恒定律来说明大部分的能损，同时，用固态基体的阻止力这些已知的数值来解释一小部分的能损，就可以测量散射核的原子重量以及表面下不同深度方向上的浓度。RBS 实验及其相关的机制见图 21-19。分析模型中碰撞部分的能量可由如下方程式描述：

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta} + M_2\cos\theta}{M_1 + M_2}\right]^2 \qquad (21\text{-}15)$$

式中，M_1 与 E_0 是入射粒子的质量和动能，M_2 是目标核初始静止时的质量，θ 是背散射



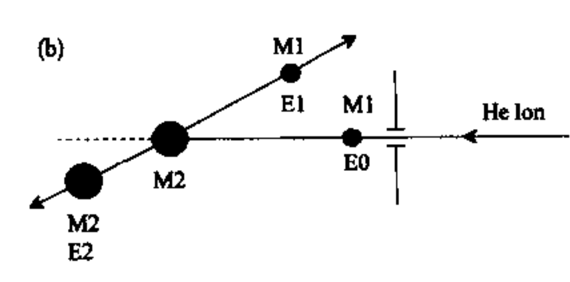


图 21-19 (a)典型的 RBS 光谱分析的实验装置示意图。(b) 背散射过程中机制示意图

角,通常接近 180°。并不是所有的样品都可以获得理想的分析,其中一些影响因素,例如:一种元素的出现将会影响另一种元素的确定。当穿透深度达到微米级时,能量损失达到如此之大,使得定量分析的数据变得不再十分可靠。想详细了解 RBS 技术的读者请参阅如下文献(Feldman 和 Mayer,1986;Green 和 Doyle,1990;Chu 等,1978;Bird 和 Williams,1989;Boerma,1990;Gossmann 和 Feldman,1987)。在本书第 17 章中这种技术将会有详述。

• p. 725 •

由上讨论可见,RBS 的一个优点即其解释的简便性和其绝对的量化分析,而且涉及的校验过程达到最少。在理想的情况下,深度线分辨率主要由实验中的能量分辨决定,这样,导致对于聚合物而言,其典型的分辨深度约为 30nm。这个深度值实际上定义了表面敏感性。在重的入射元素粒子在轻元素基体的理想状况下,这种方法的灵敏度只是单层厚度的几分之一。虽然重元素的出现常常会因为光谱干涉现象使得轻元素的量化分析变得困难,但几种元素还是可以同时确定。刚开始,人们都不敢想象在如此高能粒子照射下,有机材料仍然可以在不受巨大损害的情况下获得较好的 RBS 分析结果。然而,在早期的一次对铜离子在聚乙烯与 Cu 表面接触热氧化过程中的迁移的研究时发现,RBS 研究的优势亦可在研究聚合物中体现出来(Allara 和 White,1978;Allara 等,1976)。从那以后,一些有用的研究开始相继涌现。RBS 已被许多研究人员用来研究各种各样的问题,包括聚合物的表面改性(Davenas 等,1988,1989;Matienzo 等,1988;Venkatesan 等,1983),小原子及分子在聚合物中的扩散(Mills 等,1986;Lasky 等,1988),聚合物-聚合物界面处的相互扩散(Rafailovich 等,1988;Shull 等,1988)和金属-聚合物界而处的扩散(Ohuchi 和 Freilich,1988;Chauvin 等,1987;Koh 等,1990;Shanker 和 MacDonald,1987;Green 和 Berger,1993)。空气中或者说外部 RBS(X-RBS)的发展将使这种技术在分析实际问题时更加实用,因为对扩散过程的原位测量将会在 X-RBS 测试下成为可能(Doyle 等,1990)。最后,侧面分辨率能力值得一提。虽然照到样品上的离子束斑可以小于 1μm,RBS 实验的限制使有用的斑点尺寸可达 10μm,通过已经商业化了的仪器即可达到。在小斑点 RBS 分析聚合物这方面做的工作仍然很少。

正如上面所提到的那样,利用 RBS 来分析有机材料会有一定的不利性。首先,由于高质量谱贡献的干扰及低的碰撞截而,使得有机材料中低质量元素的测量变得不很有效。实际上,通过 RBS 不可能探测到 H 元素,而 H 是聚合物中最普遍的元素之一。另一个离子束分析有机材料所带来的问题是退化。聚合物常常可在高能离子 RBS 下进行准确地分析常常令人非常奇怪,实际上,样品的损害可以如离子束斑那样可见,即使在正常的分析条

件下亦是如此。实际上,大部分聚合物对辐射都很敏感,而且RBS分析确实会给某些聚合物带来损害,特别是在高的辐射剂量时。Namavar与Budnick(1987)研究过RBS研究聚合物的可行性,他们发现,对聚(乙烯,苯二酸酯)而言,没有可觉察的成分变化,只要辐射剂量小于5×10^{14}个$^{4}He^{++}/cm^2$且实验在室温下进行;当用液氮进行冷却时,最少安全辐射剂量可达2×10^{15}个$^{4}He^{++}/cm^2$。Valenty等人(1984)曾详细研究了RBS离子轰击聚碳酸酯在其表面产生的凹坑。通过TEM,SEM,XPS,IRS与轮廓曲线仪的共同研究后,他们得出结论这些表面凹坑是由离子轰击造成的变致密了的材料,它们是由于离子轰击所致的分子重构,脱碳和聚合物的自由径向交叉相连造成的。所以,RBS研究过程中一定要非常小心,特别是在测量新的未知的材料时,要保证离子轰击不造成样品元素成分的变化。

· p. 726 ·

21.2.5.2 *向前反冲弹性散射(FRES)*

RBS分析的一个问题是对轻元素的分析,而在有机材料中轻元素像C,O,H等通常占主要部分。这种可测量轻元素的能力可通过对RBS实验作一个简单的修改,即将RBS的背散射改成向前反冲测量。当人射的高能离子与目标材料基体中轻原子碰撞时,在正确的逼近角与投射动量时,轻元素将会被撞出其原来的位置,从固体中发射出来。在正确的能量时,这种反冲过程是弹性的,RBS分析方法可适用。于是,通过测量反冲能量,原子的种类及其在不同深度上的分布即可被确定。FRES的特殊优势是它可以确定H元素。这一分析原理在文献中已经被大量论述,这里只作一个简短的描述。想阅读详细综述的作者可参阅如下文献(Green和Doyle,1990;Feldman和Mayer,1986)。

FRES实验的示意图以及一个典型的谱在图21-20中显示出来了。在测量中,高能离子束(能量E_0为~MeV)在与样品平面成α角的方向上入射,入射离子经历与目标物体中的核作运动学碰撞后,导致了这些核在θ角下反冲。当$\theta<90°$时,导致向前散射。一个能量敏感探头置于一个固定的角度上来探测那些核的能量,这些能量对应特定的核的质量以及它们反冲的深度。在分析H与D时,一薄层聚酯薄膜放在探头的前面来阻挡大量散射的He离子,同时允许少量H与D离子的通过,并达到探头(Feldman和Mayer,1986)。

· p. 727 ·

利用FRES来获得深度方向成分信息具有很多的优点。首先,由于不需要溅射剥去物质,从该意义上可以说是一种无损测试。然而,同RBS一样,FRES实验时亦需小心以防高能离子束对有机材料造成的辐射损伤。第二,FRES测量相对说来比较容易,而且数据获取的时间要相对地短。第三,FRES数据的定量化处理相对容易,因为FRES的碰撞过程中的原理与RBS中的一样,且已经发展得很完善。然而,与其它无损测验深度分布的实验技术如RBS和NRA相比,FRES的深度分辨能力要相对地差一些,意即:FRES应用的是最常用来分析聚合物的$^{4}He^{++}$离子束,而且常用的硅障碍探头。常规FRES中较差的深度分辨力源于反冲离子在穿过探头前的聚酯膜时造成的能量离散。FRES探头前的薄膜不仅使深度方向分辨力差,而且限制了所能获得的深度曲线信息的深度范围(Green和Doyle,1990)。最近,一种飞行时间谱仪已经成功地替代了探头前的吸收膜。利用这种飞行时间管,可以达到30nm左右的深度分辨率(Sokolov等,1989;Rafailovich等,1990),文献中甚至报道了更高的深度分辨率(约20nm)(Stamm,1992)。除了利用$^{4}He^{++}$离子束作为

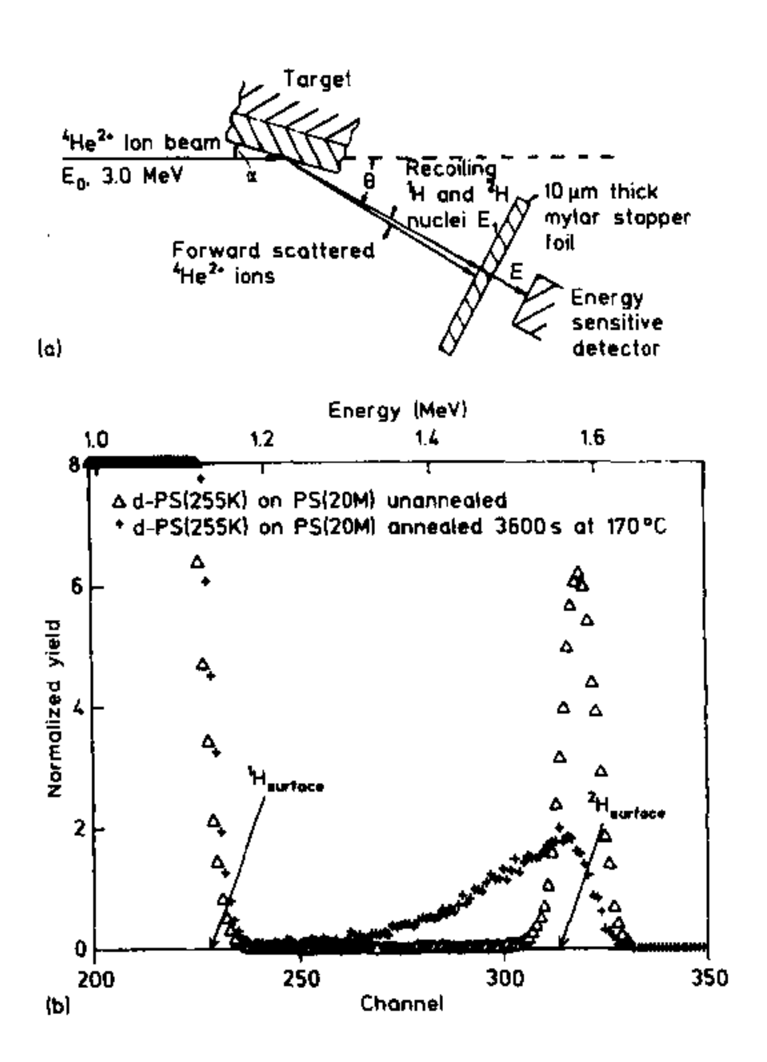


图 21-20 (a) FRES测量的几何结构示意图。(b) 两个 FRES 谱,一个是一薄层(40nm)退火前的氘化聚苯乙烯(d-PS)处于另一层厚一点的 PS 层上(三角形)。另一个是同一个双层,但是该双层已在 170℃退火过,由此可见 d-PS 扩散到下面一层的痕迹

FRES 的探针使得它只能分辨氢与氘,当利用重离子束如 Si,S 与 Cl 作为入射探针时,可以探测到其它的轻元素如 C,N 和 O,这些聚合物中最常见的元素(Green 和 Doyle,1990;Baglin 和 Williams,1989;Gujrathi,1990)。当利用这些重离子束作为入射束时可以达到更高的深度分辨率。Groleau 等人估计 FRES 用 30MeV 的 ^{35}Cl 离子作探针时,在表面分析轻元素的深度分辨率可达 8－9nm(Currie 等,1984;Groleau 等,1983)。

• p. 728 •

虽然 FRES 用来研究聚合物的时间还不足 10 年(Groleau 等,1983;Mills 等,1984),现在 FRES 已经被用来研究许多问题诸如小分子在聚合物中的扩散,相同及不同的聚合物之间的互扩散(Sokolov 等,1989;Gall 和 Kramer,1991;Jones 等,1989;Composto 等,1990;Shull 等,1991a),嵌段共聚物在两种均聚物界面处的偏聚(Green 和 Russell,1991;Shull 等,1991 b,c)及金属与聚合物界面的互扩散(Currie 等,1984;Groleau 等,1983;Chauvin 等,1987)。

一个用 FRES 分析聚合物较有用的例子是对双嵌段共聚物在两种均聚物界面处的扩

散(Shull 等,1991 b,c;Green 和 Russell,1991)。这种现象在聚合物混合物的实际应用中十分重要。现在已经发现在将合适的二嵌段共聚物加入到对不同的嵌段共聚物有亲合力的两种不互溶的均聚物中可以导致具有高机械性能的塑料。有人建议共聚物链可能向两种均聚物的界面处偏聚,这样,将导致界面张力的降低,同时提高界面的机械性能(Shull 等,1990;Deline 等,1991;Russell,1991)。然而,在 FRES 技术发展以来,还没有直接的定量实验证据来证实这一界面处的偏聚现象,因为几乎还没有技术可以具有如此独特的能力来具有选择性地探测到不同深度区域的聚合物。到现在为止,已经研究了两种嵌段共聚物/

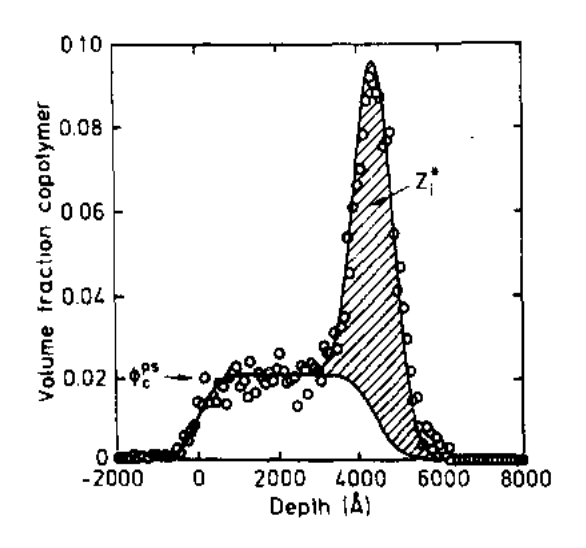


图 21-21　非对称双嵌段共聚体(PS-PVP)在两种均聚物界面处的分布,样品在 178℃退火 8h

均聚物系统。第一个是聚苯乙烯(PS)与聚(2-乙烯-吡啶)(PVP)的嵌段共聚物在 PS 和 PVP 的均聚物。另一个是聚苯乙烯(PS)与聚异丁烯酸甲酯(PMMA)的嵌段共聚体在 PS 与 PMMA 均聚体中。Shull 等人(1990)研究了非对称的 PS 与 PVP 共聚体在两种 PS 与 PVP 的均聚物界面处的扩散现象,而 Green 与 Russell(1991)研究了 PS 与 PMMA 的对称嵌段共聚物在两种 PS 与 PVP 均聚物界面处的扩散现象。这种共聚物在均聚物界面处的富集现象见图 21-21(Shull 等,1990)。双嵌段共聚物在均聚物界面处的富集(图 21-21)与图 21-22 中退火前的浓度曲线存在明显差异,初始样品的几何结构见图 21-23。

· p. 729 ·

目前,FRES 似乎缺乏分析许多聚合物的有兴趣的问题的必要的深度分辨率,特别是不同相之间的互扩散,因为当$^4He^{2+}$离子作 FRES 的探针时,深度分辨率约为 80nm,FRES 已被用于研究长时间扩散的实验(Russell,1991),这样,分子就可以移动它们轮廓长度许多倍的长度,于是,它们的深度曲线就可以处于分析的深度分辨率之内。这样,遗憾的是聚合物互扩散的初期信息获得就很有限了。然而,利用具有高深度分辨率的飞行时间探头以及其它一些提高措施时,FRES 在研究聚合物材料,特别是界面分析方面的应用将更广泛。

21.2.5.3　*核反应分析*(NRA)

除了 FRES 可以获得有机材料中表层区域的轻元素,另一个非常相似的方法是利用

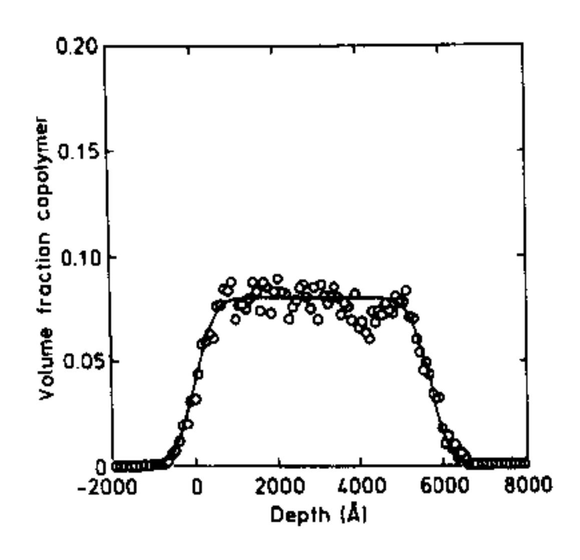


图 21-22　共聚物在一种典型的常浓度样品(PS-PVP)中的分布，样品未经退火(Shull 等，1990)

PS + d-PS-: n-PVP Copolymer
(~4000 A)

Si Substrate

图 21-23　图 21-22 所测量的样品的初始几何结构

一种特定的核反应，它同样可以提供另一种方法来获得在某些情况下具有更高精度的相类似的信息。这一方法是这样的，当一种具有正确能量的入射高能离子(几个 MeV)与特定的核碰撞时发生核反应。这种核反应可以产生一系列的中性子或带电荷的基本粒子或/和光子(X 射线)，这取决于反应的确切本质。虽然 NRA 技术在有机材料中的应用是最近才开始的(Chaturedi 等，1989；Payne 等，1989)，但 NRA 技术已经成为了一种用来分析无机材料的常规方法了。例如，Lanford 等人从 1976 年起，已开始利用 NRA 研究不同无机材料中深度方向上的 H 原子深度分布了(Lanford，1978；Lanford 等，1976；Pfeffer 等，1982；Schnatter 等，1988；Krieger 和 Lanford，1988；Xie 等，1988)。对不同种类的核反应以及不同的引导并监测反应现在已有不同的实验方法。对有机物的分析，人们主要的兴趣在于分析氢，同时，相应的反应已用在能量分析和共振实验中。后两种之间的主要差别在于入射离子束是确定的还是变化的。在能量分析方法中，入射离子束的能量是确定的，核反应出射粒子的能谱被记录下来。在共振方法中，入射粒子的能量是变化的，核反应的产物作为入射粒子束的能量的函数被记录下来。下面将对上面两种方法作详细讨论。

• p. 730 •

在能量分析中，下面的核反应是在聚合物分析中最常用的核反应过程：

$$^{3}He + ^{2}H \rightarrow ^{4}He + ^{1}H,$$
$$Q = 18.352MeV \qquad (21\text{-}16)$$

当 700keV 的^{3}He 离子与聚合物表面碰撞时，发射的高能 α 粒子或者质子被探测到。在这种方法中，仅有氘元素的成分分布可以测定，因为反应仅能在这种同位素中发生。Klein 与其同事利用这一种反应，并通过测定发射的 α 粒子，来研究了聚合物的互扩散，研究发现这种方法可达到很高的深度分辨率(Klein，1990；Steiner 等，1990；Chaturvedi 等，1990)。结果表明，在氘化聚苯乙烯(α-PS)的研究中，表层深度分辨率可达 14nm，而在 100nm 的深度时，深度分辨率可达 30nm(Chaturvedi 等，1990)。NRA 的深度分辨率可从图 21-23

看出，该图是 13.2nm 厚的 d-PS 膜在 Si 基板的深度分布曲线。Payne 等人(1989)通过探测发射的中子，获得了在 0.2μm 深度上近 30nm 的分辨率。如此的分辨率比 FRES 所获的分辨率要高(Jones 等，1989)。通过能量分析 NRA 实验来研究聚合物的例子包括不同聚合物的扩散和混合实验，例如：聚乙烯氯化物-聚己辛内酯(Klein，1948)和氘化聚乙烯-聚乙烯(Chaturvedi 等，1989；Payne 等，1989；Klein，1991；Steiner 等，1990)。

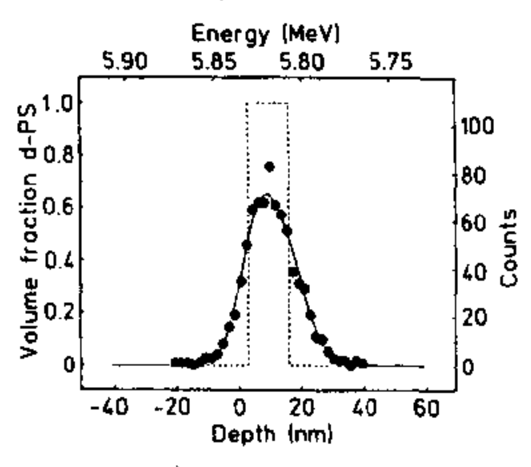
更高的深度分辨率在共振 NRA 实验中已有报道(Stamm，1992；Endisch 等，1992)。在这种方法中，用到如下的核反应：

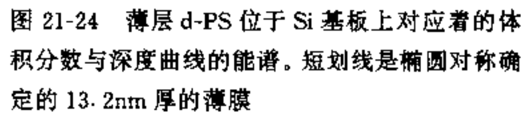
$$^{15}N + {}^{1}H \rightarrow {}^{12}C + {}^{4}He + 4.43MeV\ \gamma\text{-ray} \qquad (21\text{-}17)$$

在这种反应中，样品被^{15}N 束轰击后，被探测到发射出特征 γ 射线，其能量是 4.43MeV。若样品经共振能量($E_{res}=6.385MeV$)的^{15}N 轰击后，特征 γ 射线的产量将与目标物体表面的氢原子的浓度成比例。然而，当人射离子束的能量增加而大于 E_{res}时，表而氢原子将探测不到，而当^{15}N 在通过固体到一定深度时，^{15}N 将逐渐减速而达到 E_{res}。因此，通过测量 γ 射线的产量作为^{15}N 的函数，氢原子的浓度作为深度的函数就可被确定下来(Lanford，1978)。共振 NRA 具有更高的深度分辨率是因为共振能量宽度非常窄，而且当 γ 射线在通过固体时，几乎无能量损失，这样，在其它高能离子束分析技术如 FRES 和 RBS 造成分辨率低的因素在共振 NRA 实验中即完全不存在了(Chu 等，1978；Feldman 和 Mayer，1986)。我们从 Stamm 在研究聚合物互扩散的研究工作中可清楚地看到这一点(Stamm，1992；Endish 等，1992)。其深度分辨率在表层为 3.5nm，而在 200nm 以下则为 16nm(Endish 等，1992)。在固体深处较差的深度分辨率主要是由于固体对入射的^{15}N 离子束的漫散射效应所致。从图 21-25 中对一薄层(93.3nm)的聚苯乙烯处于 Si 垫片的 H 密度的分析曲线可以看到共振 NRA 分析的高精度的深度分辨率。在零深度时，曲线的迅速升高意味着极高深度的分辨率。

• p. 731 •

由于具有极好的深度分辨率，非损伤的测量能力，和高的探测敏感度，NRA 技术将会在将来对聚合物的互扩散、混和和界面分析的研究中应用更加广泛。最近发展的外面空气




图 21-24 薄层 d-PS 位于 Si 基板上对应着的体积分数与深度曲线的能谱。短划线是椭圆对称确定的 13.2nm 厚的薄膜

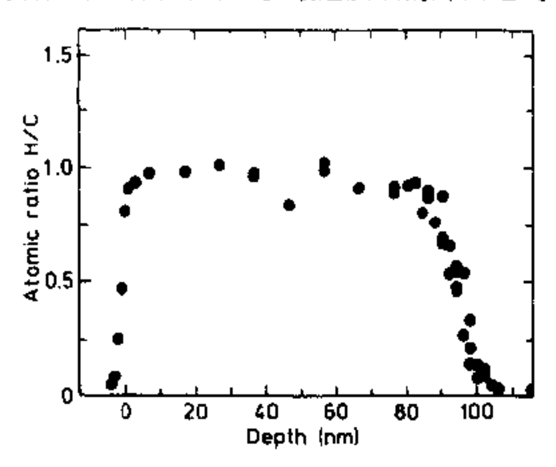


图 21-25 93.3nm 厚的 h-PS 膜外于 Si 基片上的 H 成分深度曲线，在表面处深度分辨率约为 3.5nm，200nm 深处分辨率约为 16nm

中的核反应分析技术(X-NRA)使得这种技术在研究聚合物方面更加具有吸引力。然而，NRA 分析聚合物时一定要小心，因为其带来的辐射损伤并不是可以忽略的。短的数据收集时间以及液 N_2 对样品的冷却处理都要用来保证辐射损伤不影响实验结果(Stamm，1992)。应该清楚地意识到利用现有的核反应只能研究有限的几种元素，虽然对于可用来进行不同元素分析的可获得的反应的知识还在不断地发展(Bird，1989)。但需要注意的是，上述提到的两种核反应分析中还只能分析氢与氘。考虑到实验方便，而且想要获得高的核反应分析精度，有必要认识到数据收集时间需达到 10h 或者 100h，因此，这就限制了可分析样品的数量，这样，就造成了一个表面分析方法的重要限制因素(Bird，1989)。

・p. 732・

21.2.5.4 离子散射谱(ISS)

当离子探针的能量从 MeV 降到 keV 量级时，离子束与固体的相互作用将发生巨大变化。与那些强离子束可穿透微米级的深度，并在微米级的深度范围产生信息的情况相比，低能离子束几乎全是从分析物的表面层散射，因面低能离子散射一般只用来作近表面分析。这种特性使低能离子束可以具有"第一单层"分析的优点(Feldman 和 Mager，1986)。在这些低能量的时候，静电分析仪可用来准确分辨这些散射离子的能量，因此，低能离子散射谱可以用来精确分析这些散射离子的能量，因此，低能离子散射谱可以用来精确分析表面成分。典型的 ISS 仪可以用来分析样品表层 0.3—0.5nm 深度的成分(Feldman 和 Mayer，1996；Gardella 和 Pireaux，1990)。

尽管存在不同的表面灵敏度，ISS 的基本原理同 RBS 的相似，并已有许多作者进行了论述(Feldman 和 Mayer，1986；Fauster，1988；Niehus 和 Spitzl，1991；O'Conner 和 MacDonald，1989)。一般，ISS 涉及到稀有气体(不反应的)离子与样品表面的二体碰撞。入射离子束的能量通常是选定了的，散射后的离子能量损失可以在选定的角度上测定。因为离子与样品之间是弹性碰撞，可以利用能量和动量的守恒。那么散射离子的能量和数量就可直接产生有关靶表面中原子质量和表面浓度的信息。此外，通过利用所谓的阴影锥，ISS 还被用来研究材料的结构(Fauster，1988；Niehus 和 Spitzl，1991；O'Connor 和 MacDonald，1989)。阴影锥是表面上未被离子探针碰撞到的区域，这是由于入射离子与特定的目标原子之间的排斥势造成的，这些原子可有效地阻止探针离子达到它们的后面区域。这种效应常常依赖于入射离子束的方位，所以，当 ISS 应用于单晶表面时，可以确定表面晶格中不同原子的相对位置的细微差别。ISS 已广泛地用于金属及半导体的结构分析。然而，在有机材料的分析方面的应用却很有限(Hook 和 Gardella，1987；Hook 等，1987 a，b，1986；Gardella 和 Hercules，1981)。Gardella 及其合作者曾探索过利用 ISS 阴影锥效应来获得聚合物的表面结构。他们测定了三种聚异丁烯酸甲酯立体异构体表面碳和氧原子散射的强度比例，它们分别是全同立构，反式立构，无规立构。根据空间填充分子模型；C/O 原子散射强度比的差别被归因于这三种立体异构体的表面结构的不同(Hook 等，1986)。因为这三种聚合物具有相同的成分，散射的差别来源于突出于物质最外层表面原子的差别。进一步的证明 ISS 灵敏度与聚合物表面结构的关系的证据来源于二种同分异构体的聚乙烯吡啶的研究：其中一个 N 原子处于芳香烃的正位(P2VP)，而另一个在对位(P4VP)(Hook 和 Garadella，1987；Hook 等，1987a，b)。虽然这两种聚合物中 N 原子的含量相同，但在

P2VP 中未探测到 N，而 P4VP 中却观察到了 N 存在的信号，见图 21-26。这一差别已被解释为被 P2VP 聚合物的主要构架所屏蔽，因而入射离子探测不到。

• p. 733 •

其它的几个研究事例利用 ISS 研究了与有机物质相关的一些不同的问题，包括聚合物及 LB 膜。想阅读 1982 年前利用 ISS 研究聚合物表面应用的读者可参阅 Baun(1982)的一篇综述。ISS 还被用来研究等离子体处理过的聚合物的表面性质(Vargo 和 Garadella，1989)，研究了自组织单分子层的结构(King 和 Czanderna，1990)和确定金属/聚合物界面的断裂点(Puydt 等，1988)。

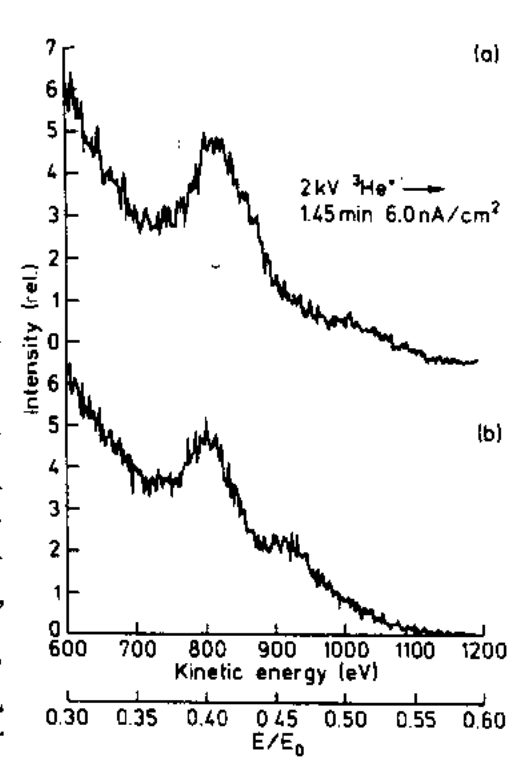


图 21-26 聚乙烯吡啶的离子散射谱(a) P2VP；(b) P4VP，显示出离子散射光谱(ISS)与聚合物表面结构的关系

我们一定要意识到有机材料通常对离子束损害非常敏感，在 ISS 的离子束-固体交互作用时造成的溅射作用将是不可避免的一个方面(Gardella 和 Pireaux，1990)。为了避免广泛的损害，常常要保证"静态"或者"低损害"的条件(Gardella 和 Hercules，1981)。然而，Puyat 等人(1990)对聚异丁烯酸甲酯和聚乙烯对酞酸酯的离子轰击损伤研究表明，在可接收的信噪比的情况下，ISS 对聚合物的分析达不到"静态"条件。ISS 离子束对有机材料表面的辐射损害限制了 ISS 对有机材料表面选择性分析方面的应用。特别是还存在的具有高的元素及化学敏感性的一种可替换的方法，例如 SSIMS。然而，需要指出的是 ISS 要比 SSIMS 具有更好的表面选择性，而且如 Gardella(1988)所显示的那样，ISS 对聚合物表面的结构变化非常敏感。从原理上看，ISS 的一个优点应该是其具有的表面成分定量化的能力。然而，由于绝对散射截面的不确定性以及缺乏对表面散射离子中性化几率的了解使得利用 ISS 定量测定表面成分变得困难(Feldman 和 Mayer，1986)。如上面所讨论的那样，较差的信噪比使得 ISS 数据定量化变得更加困难。因此，在不久的将来，并不能期望 ISS 将在有机材料表面分析方面比一些其它技术如 XPS，SSIMS 等具有更广泛的用途。然而，ISS 在分析表面结构方面确实具有独到的优点，因而将继续成为一种偶尔用来补充 XPS 及 SSIMS 的研究工具。

• p. 734 •

21.2.5.5 二次离子质谱(SIMS)，静态 SIMS(SSIMS)，快原子轰击谱(FABS)及动态 SIMS(DSIMS)

最近几年来，二次离子质谱技术已经作为一种分析有机材料的表面和界面的主要分析方法正在吸引越来越多的研究人员的注意。想参阅详细的有关 SIMS 研究有机材料的

读者请见文献(Briggs,1989a;van der Wel 等,1990)。

在SIMS分析中,样品受到能量在keV能量的中性子及带电原子的轰击。在这些能量时,探针原子束与固体作用的一个重要的机制是:粒子将大量的动量传给固体表层的同时,导致中性及带电的碎片从物质表面发射出来(Smith 等,1990;Foley 等,1984)。这一机制并不依赖于入射束的带电性质,因而,碎片花样并不随入射束粒子是中性子还是带电粒子而变化。在最简单的实验中,出射的离子(二次离子)通过以下三种离子分析仪之一来进行质量分析:飞行时间,磁矩及磁四极子。因为中性子不能被离子分析器探测到,故在典型实验可获得的实验信息是十分有限的。然而,在复杂一点的实验中,出射的中子碎片仍可通过在刚出射出表面时使它们离子化而进行分析,离子化的方法很多,较典型的是用电子束或者激光束进行离子化(Fulgham et al.,1989;Winograd,1993)。使这些中性子离子化的主要效果是为了增加总离子产量,同时,增加了对于恒定入射粒子束流时的信噪比。SIM 实验可根据分析中物质被移去的速率而被称为动态及静态SIMS实验。在静态SIMS(SSIMS)中,入射到表面的离子的数目非常低(约$<10^{+13}$离子/cm^2)从物质表面第一、二层出射的二次粒子受到的损害被减少到最低限度。在动态SIMS(DSIMS)分析中,入射离子的束流比SSIMS要高得多,物质表层被很快蚀去,因而分析并不仅局限于物质的第一层。SSIMS实验中物质移去速率的典型值为0.1nm/h,而DSIMS中却可达10μm/h(Gabassi 和 Occhiello,1987;Woodruff 和 Delcher,1986)。SSIMS更适合对物质表层进行成分分析,因为这样可以保证入射束所分析的区域未被前面入射束破坏。DSIMS常采用来分析深度方向上的成分分布。在DSIMS分析中,分子结构和化学键信息将由于物质表面连续溅射导致的严重损坏而很难获得。SSIMS可同时提供表面层元素及分子结构信息,这时,其灵敏度可达10^{-5}～10^{-6}原子分数的覆盖,SSIMS的这一优势是其它表面分析技术如XPS,Auger和ISS等不具备的。SSIMS同时还具有极好的表面选择性,其分析深度仅约1nm(Hearn 等,1987)。最近研究出的液态金属离子源其侧面离子尺寸可达50nm,通过它可以获得高分辨的SIMS图像(Winograd,1993)。然而,从如此小的表面发射的离子数极少,要求极敏感的探头来保持静态的环境。这一问题最近已由刚发展的飞行时间(TOF)探头解决,这样可获得良好的有机材料表面的化学成分图像(Eccles 和 Vickerman,1989;van Ooij 等,1991;Hearn 和 Briggs,1991;Briggs 等,1990)。

· p. 735 ·

然而SSIMS亦存在着几个缺陷。首先,从SSIMS分析中很难使表面的分子及原子种类进行定量化。这一困难来源于对二次离子的强烈的特定的基体效应以及控制出射碎片中离子中性子比例的离子化几率确定时的不确定性(Hearn 和 Briggs,1988;Feldman and Mayer,1986)。第二,在使用SSIMS研究绝缘材料时导致的表面带电亦会带来问题,而大多数有机物均是绝缘体。表面带电带来的问题包括信号不稳定甚至在几秒钟之间的信号丢失(Bletsos 等,1988)。甚至在TOF-SIMS中,其初始粒子流量比四极子SIMS要小10^3倍时,绝缘体的带电现象仍然会带来问题(Eccles 和 Vickerman, 1989;Briggs 等, 1990;Blestsos 等,1988;Lub 等, 1988)。带电问题可以通过中性子入射代替离子束来研究绝缘材料(Blestos 等,1988;Lub 等,1988)。后一种技术已经在文献中作为快原子轰击谱(FABS)而提到。采用中性子入射源的另一个好处即其极高的二次离子产量使得静态SIMS谱可在一个较小的初始粒子束流时获得(van Ooij 等,1991)。表面带电的问题亦可

通过利用低能电子流枪给表面提供电子面解决。然而，电子流枪的不正当使用将导致电子诱发的离子发射(Briggs，1986)。另一个 SSIMS 分析的难点在于对测量过程所获得的离子碎片的结构与原始表面的结构之间的关系了解还不太深入。这一问题使得在不经过对特定材料的印纹质谱的广泛校验的情况下很难通过 SIMS 来获得结构信息(van der Wel 等，1990)。

• p. 736 •

由于有机材料丰富的谱细节，使得 SSIMS 已经广泛地用于分析与聚合物相关的一些问题。已有许多纯聚合物的研究报道，而且从这些研究中发现每一种聚合物生成一种独特的指纹光谱。这些有关的文献太多，已致于无法在这里一一列举。下面只列举几例对聚合物的研究。被研究过的聚合物包括聚碳酯(Lub 和 Buning，1990)，丙烯均聚物(Castner 和 Ratner，1990)，聚氨基甲酸酯(Hearn 等，1987)，聚苯乙烯(Lub 等，1989)，尼龙(Briggs，1987)，聚酯(Briggs，1986)，和聚酰亚胺(van Ooij 和 Michael，1990)。SSIMS 广泛用于经表面改性的聚合物(Lub 等，1989；Niehuis 等，1989；Brinen 等，1991；Fowler 等，1991)。在金属基聚合物界面方面的应用亦有报道(Van Ooij 等，1991，Furman 等，1990)。

虽然 SSIMS 常用来研究聚合物材料表面化学的定性研究，亦有一些定量研究存在。例如：无序共聚物中的组分的成分可以被 SSIMS 定量确定(Lub and Buning，1990；Castner 和 Ratner，1990)。在最近几例对共聚物的研究中，每种单体组分似乎都产生一种特定的碎片离子系列。在共聚物的每种单体贡献的在总谱中相对强度的变化与共聚物的成分变化一致。曾研究过的共聚物包括 *n*-丁基丙烯酸酯—*t*-丁基丙烯酸酯共聚物(Briggs et al.，1984)，聚(苯乙烯—*p*-羟基苯乙烯)共聚物(Chilkoti et al.，1990)，乙烷基丙烯酸酯 · 羟乙基丙烯酸酯共聚物(Briggs and Ratner，1988)，尼龙-6/尼龙-66 共聚物(Briggs，1986，1987)。有关尼龙-6/尼龙-66 共聚物的 SSIMS 谱见图 21-27。由图可见，仅尼龙-6 有一个典型的离子峰位于 $m/z=114[M+H]^+$ 处，其中 M 是尼龙-6 中重复单元，而该峰在尼龙-66 中却不存在，而且两个谱中在 $m/z=55$ 处均有一个共同的碎片。利用 $m/z=55$ 处的碎片来归一化可以获得一个定量关系见图 21-28。仔细检查所有共聚物 SIMS 谱，发现一种与均聚物谱叠加趋势不同的特点，这种特点是尼龙-6—尼龙-66 共聚物的典型特征，即在 $m/z=213$ 处有一峰。这一种特点在均聚物谱中特别弱，但共聚物中却具有相当的强度。这一峰已被确定为 $^+CH_2(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CONH_2$。其 $m/z=213$ 的峰强度经 $m/z=55$ 的峰归一化后，被作为尼龙-6—尼龙-66 共聚物的成分的函数作图后，显示在图 21-28 中。由图可见一个明显的 I_{213}/I_{55} 的峰值。这意味着产生一个 I_{213} 峰的结构单元来源于两个单体之间的结合(Briggs，1987)。

• p. 737 •

SSIMS 在聚合物表面分析方面应用广泛，而 DSIMS 的应用却相当少。DSIMS 应用的限制主要来源于粒子对物质表面的溅射作用，例如辐射损伤积累，择优溅射，及碰撞进入效应(Lam，1988；Liau 等，1979)。深度分辨率亦因上述两种因素的作用而大大降低。深度分辨率在好的条件下可达 13nm(Russell，1991；Coulon 等，1989)。与 SSIMS 一样，DSIMS 仍然存在着分析非导电的聚合物时离子束流导致的电荷积累问题。在样品表面沉积一层 Au 已经用来获得漏电流而且同时作为一种方便的 DSIMS 实验分析真空—聚合物界面的标记(Chou，1990)。一些研究人员用 DSIMS 来研究聚合物科学中的许多问题，如均聚物

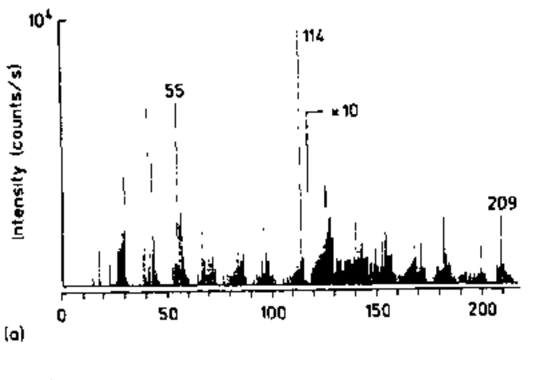


图 21-27 (a)尼龙-6 和(b)尼龙-66 的 SIMS 谱

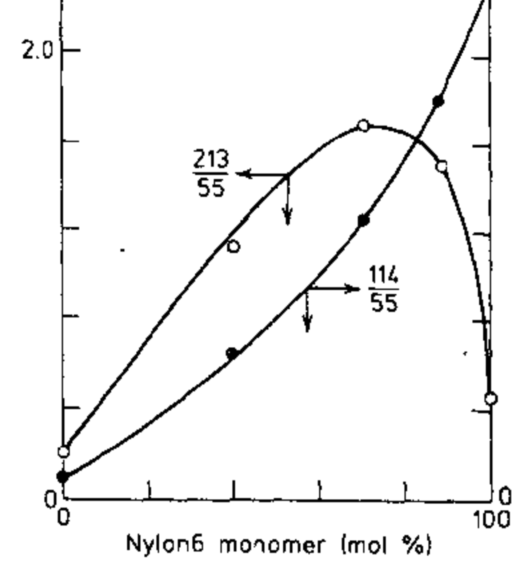


图 21-28 SIMS 相对峰强度与尼龙-6—尼龙-66 共聚物成分的关系

的互扩散(Michael 和 Stuik,1987;Whitlow 和 Wool,1989),二体共聚物的表面诱发的有序化(Deline 等,1991)以及羟基终止的聚苯乙烯链嫁接在被天然氧化物覆盖的 Si 表面上的深度分布曲线(Zhou 等,1991a)。SIMS 另一个重要的特性是它可以用来分析 H,一个特殊的比其它表面分析法优越的地方,比如 XPS 就对 H 不敏感。Coulon(1989)已利用 DSIMS 的这一优势来表征其中一体已氘化的聚苯乙烯一聚异丁烯酸甲酯的对称二体共聚物的有序化现象。氘化 PS-氢化 PMMA(50K/50K)二体共聚物的成分曲线作为溅射时间的函数见图 21-29。由图可见,在 170℃退火过程中有序化以周期性成分的微小区域的形式出现。一个表面诱发二体共聚物的有序化的示意图见图 21-30(Coulon 等,1989)。顶部图显示的是二体共聚物的一种混相态。中部图对应于一种微相分离形态,其中周期薄层微畴区在样品中任意取向。经 170℃退火 24h 之后,共聚物显示出一种层状形貌,而且平行于表层,这一点由底图可见。

· p. 738 ·

从研究的文献报道可归纳出一点,即 SIMS 是一种对于探测有机物表面元素及化学组成的一种极灵敏的技术。静态模技术显示出高的表面选择性,仅从表层的几个单层产生信息。而且,经过仔细校准后,可以进行定量测试。SIMS 是一种对 XPS 分析技术的补充技术,因为 SIMS 谱包含着与 XPS 完全不同的信息,其中包括 H 的出现以及不同的官能团。因此,在化学结构导致重叠,未解释的中心层峰在 XPS 谱出现的情况下,SIMS 可以用来区别不同的可能性,虽然 SIMS 谱非常复杂,而且我们对它了解得并不充分。目前,SIMS 谱的复杂性意味着该技术存在着缺陷,但是随着对该领域里 SIMS 机制的进一步了解,可以预料,人们可通过产生的碎片来获得有机材料表面的结构,同时还根据有机材料最外层出现分子的数目来获得定量的信息(van der Wel 等,1990)。

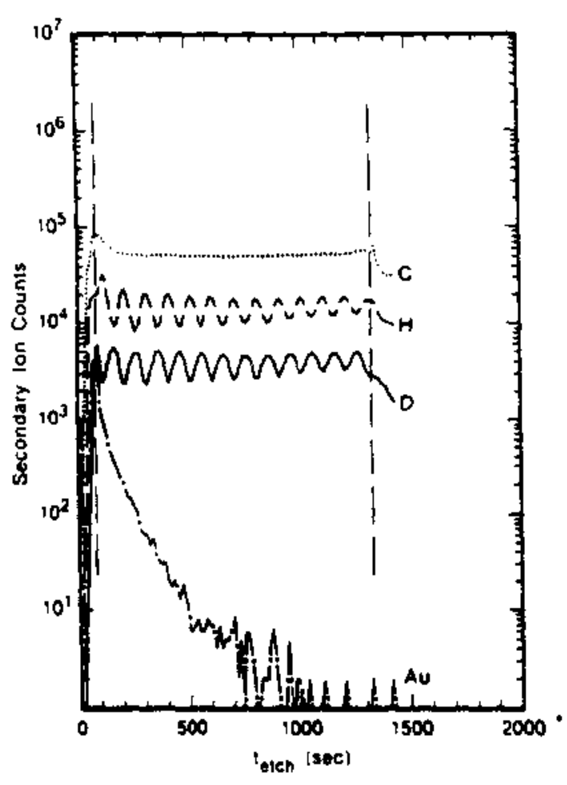


图 21-29 氘化 PS-氢化 PMMA 二体共聚物在 170℃退火 72h 之后的成分曲线，溅射时间为自变量

图 21-30 表面诱导有序化过程的示意图

• p. 739 •

21.2.5.6 原子散射

热能原子的散射，特别是 He 原子，从固体表面的散射，已经发展为一种高灵敏度，但是较特别的，用来分析材料表面原子层的周期结构的一种技术（Armand 和 Salanon，1989）。He 原子散射的高选择性源于如下事实，即：对一种低质量的原子，例如 He 在以典型的分析所用的动能入射到固体表层时，没有 He 原子能穿过表面原子层。在那些动能下，He 原子的波长适合用来对分子及原子间距进行衍射，所以利用一束较好的准直的入射束可以使其在物质表层的衍射成为可能。在这一方面，He 衍射是其它的表面衍射探针如 LEED 及 GIXRD 等的一种补充，在 LEED 及 GIXRD 中其探测深度仅有几个纳米。以上几种技术的综合应用可以提供一种非常完备的用来分析表面及单层内部的有序化的方法（Camillone 等，1993a）。对于研究有机材料非常重要的一点是这些 He 原子束的非常低的动能不会导致样品表面的损坏，而且其电中性又可防止有机物表面的带电效应，而带电效应在许多其它的表面分析方法中是一种主要的问题。这一特点使得这种技术在研究自组织单分子层的表面官能团（Camillone 等，1991，1993a，b；Chidsey 等，1989）和 Langmuir-Blodgett 薄膜（Vogel 和 Woll，1988）的有序化时非常有用。He 散射已用来研究有机分子种类在不同基板上的吸收动力学（Jung 等，1991；Graham 等，1992）。一个对该技术的详细讨论可见一本最近的书（Scoles，1992）。一般说来，由于 He 散射需要平滑的有序有机物表面，使得这种技术的应用受到限制，常常只用来研究特定样品如 Langmuir-Blodgett 膜以及晶态自组织的膜，而不是典型的聚合物表面。在这些特定样品上的较有限的分析将会仍然继续。

21.2.6 中子入射，中子出射：中子反射(NR)

·p.740·

与其它入射粒子相比，中子有其独特的吸引力。因为中子的质量是与典型的轻元素(如H)相当，它们具有在给定动能下相类似的动量。但是，由于中子不带电荷，它们与固体的碰撞相互作用仅依靠核相互作用，因为电磁力在这里仍无效果。由于原子及离子均由带电粒子组成，所以其碰撞机制与原子或离子的碰撞机制完全不同。特别是在无电磁力的作用下，固体中的碰撞截面非常小，因而，固体相对于中子要比相对于原子或离子更加具有可透性(除了特别高能量的原子或离子外，见2.5节)。另外，中子在穿透固体时，不会造成对固体的损害，而原子及离子探针却能造成损坏，因而，中子探针可以认为是无损的，而且可对气体及固体进行原位分析。在某种意义上，中子与光子的行为在现象上十分类似，亦即，它们都能穿过固体很深，而且均是无损的。而且，当考虑中子的量子力学的类波性质时，其与光类比起来非常准确。特别是，与原子一样，固体可以被确定为有效的折射率(真实值可见式(21-1))，这些折射率使得人们可以计算对中子束的折射性质，与光的反射性质完全类似(请见第21.2.2节)。由于中子具有X射线的典型波长，与XRR(见第21.2.2节)十分相似的实验亦可以进行。这即是NR的分析基础，而且是其可以做无损分析纵深成分曲线及表征薄膜结构的界面的根据所在。特别是由于NR的无损本质及其特征的能量(波长)范围，使NR特别适合于分析有机薄膜及界面(Kramer，1991)。然而，在与光类比时，不同组分或层的有效折射率必须不同，才能获得折射效果。对于有机物或聚合物而言，两种材料最方便的对比可通过以D替换H，这种替换可以显示出可探测的对中子的不同反应。对于具有合适的反射性质的样品，该技术可提供极好的深度分辨率，在穿透深度达几百纳米时分辨率可达1nm左右(Fernandez等，1988；Russell等，1988)，而且同时，对正常条件下较敏感的聚合物几乎无损害(Russell，1990)。NR这种无与伦比的深度分辨率已被用来研究聚合物互扩散的初始阶段，这种分析能力是其它的任何分析技术都无法达到的，而且还可对各种分子运动的理论加以检验，例如聚合物的Reptation模型，该模型最早由de Gennes提出(Felcher等，1991)。对NR分析的原理及其在聚合物及分子薄膜表面与界面分析中的应用的详细讨论可见最近Russell(1990)及Penfold和Thomas(1990)的综述。

·p.741·

然而，NR分析亦存在一定的局限性。首先，这种实验只可在世界上仅有的几台中子反应仪上可做，其次，密度分布的确定不是唯一的，因为反射测量产生的只有一个已知的参数，而在计算时却至少需要两个参数(Russell，1990)。对该问题的一种解决方法是将这种NR测量与其它的纵深成分分布测量方法共同使用，例如角分辨XPS，DSIMS，FRES，NRA及椭圆对称(Kramer，1991；Russell，1990；Jones等，1990；Mansfield等，1991)。Kramer已对此作过详细的讨论(Kramer，1991)。第三，同XRR一样，为了与精确控制折射角及达到掠射条件的需要相一致NR分析亦需要极平的光滑样品。这样，只有那些只具有亚纳米级粗糙度的极平坦的玻璃及Si更适合被用来研究，这样就使得许多具有实际意义的样品的分析不大可能。最后一点，为了在反射测量中获得良好的对比度，样品的氘化常常是一个必须的步骤。

现在对有机膜的 NR 研究已越来越多。第一例报告是研究 Langmuir-Blodgett 膜(Nicklow 等,1981;Hayter 等,1981),而且这一类的研究一直延续下来(Grundy 等,1988)。对聚合物膜的第一例研究的报告是在最近(Fernandez 等,1988;Russell 等,1988;Stamm 和 Majkrzak,1987)。有几个研究小组已开始对特别复杂的问题进行了研究,如聚合物膜的互扩散,界面结构及表面导致的有序化。已研究过的特定体系包括:氘化及氢化后的相同组元之间的互扩散,例如:d-PS-h-PS,d-聚亚酰胺-h-聚亚酰胺(Russell 等,1988;Stamm 等,1991b;Felcher 等,1991;Jones 等,1990);不同的聚合物之间的互扩散如聚苯乙烯-聚异丁烯酸甲酯,聚苯乙烯—聚溴代苯乙烯和聚异丁烯酸甲酯—聚乙烯氯化物(Fernandez 等,1988;Zhao 等,1991;stamm 等,1991b);成块共聚物的形貌及有序化(Mansfield 等,1991;Anastasiadis 等,1989,1990)。以及二体共聚物在两种均聚物界面处的偏聚(Russell 等,1991)。这些应用是 NR 技术最好的应用,而且可以预料这方面的应用将会继续。

21.2.7 动态成分深度分布确定

对于掩埋着的界面,亦即一种位于相邻材料相之间的界面的研究是非常的困难,主要原因在于界面区域的选择分析存在困难。理想情况下,通过表面选择技术对样品表面分析的最佳样品几何结构是在基板上覆盖一层厚度小于所选择探针的探测深度的膜。例如,XPS 分析(见第 21.2.3.1 节)已被用来表征在顶层表面几个原子层以下的界面里的中心层原子,这种信息可被用来确定界面现象例如界而反应等(Kowalczyk,1990)。深度方向上成分的确定的一般方法,包括光学法,已经有人做了综述(Bohn and Miller,1990)。然而,尽管存在大量的表面选择分析技术,例如 XPS,表面选择性的限制使得这些技术在分析埋在探测深度以下的界面时都毫无用处。

许多"直接界面"技术已经被研究人员用来获得界面信息。这些技术本质上都只具备极低的表而选择性,甚至不具备表面性,亦即,大的探测深度,但能够确定成分和性质的梯度。这些技术包括 XRR,SE,IRS,FRES,NRA 及 NR(请见上述讨论各技术的章节)。然而,这些技术亦存在其缺点。首先,除了内反射 IRS 外,这些技术对界面的化学本质并不敏感,而且 IRS 具有极差的深度分辨率。而且,其它分析技术的最佳应用不在于研究有机材料上。

另一种有吸引力的界面分析方法是通过人工将材料减薄,以使界面曝露,这样,即可应用一些高度表面选择性及化学敏感的实验技术如 XPS 及 SSIMS 等进行了分析(Watts,1988;Castle 和 Watts,1988)。物体减薄最常用的方法是溅射,已经有了关于这些技术的许多综述出现(Coburn,1976;Lam,1988)。Hashimoto(1991),Vasile 和 Bachman(1989)的研究表明,离子溅射加上 XPS 分析可以获得埋藏着的金属—聚合物界面的非常重要的化学信息,而这些信息通过其它方法却无法获得。

· p. 742 ·

然而,由于离子溅射过程会导致永久的结构及化学变化,所以在解释实验结果时一定要非常小心。这些人为因素包括:(1) 离子诱导化学反应,例如,化合物从高氧化态还原到低氧化态和偶然的或组元碳与系统中其它组元在离子轰击下发生反应形成碳化物(Mitchill 等,1990;Holm and Storp,1977;Selvam 等,1990;Barr,1977);(2) 离子诱导成分改变,例如择优溅射以及由子"碰撞效应"造成的元素重分布(Holm 和 Storp, 1977;Liau

等，1979；Burrell 等，1988；Contarini 等，1987）；和(3)离子诱导表面显微形貌变化(Kojima 等，1987；Cirlin 等，1990；Nefedov，1988)。

许多研究工作者研究了离子轰击造成的界面处的化学变化。例如 Holm 与 Storp (1977)曾观察到活性金属可与外来碳在离子轰击下形成金属碳化物。对于有机物质，类似的离子轰击所致的毁坏效应已被观察到。对于包含芳香烃的有机材料而言，例如，聚苯乙烯，离子轰击可导致 C1s 范围内的典型振动伴线的消失(Storp and Holm，1979)。

择优溅射和离子混和现象已被许多研究小组作了研究(Storp 和 Holm，1979；Williams 和 Davis，1977；Cirlin 等，1990；Burrell 等，1988；Contarini 等，1987)。择优溅射及离子混合导致测量到的成分偏离所研究系统的实际成分。已有人研究过聚合物材料的择优溅射(Nuzzo 等，1987；Contarini 等，1987；Williams 和 Davis，1977)。在聚亚酰胺，聚异丁烯酸甲酯及聚氨基甲酸酯中已观察到了溅射过程中氧和氮的快速剥离，导致溅射后的表面呈现富碳现象(Nuzzo 等，1987；Williams 和 Davis，1977)。被广泛接受的一种观点是：直接的定量分析大多数有机聚合物是不大可能的，虽然这种方法在用来获得不同深度方向上某元素是否出现这一简单信息方面仍然是有用的(Williams 和 Davis，1977)。

离子轰击所造成的表面形貌变化对分析的深度分辨率有重大的影响，可以导致人为的界面宽化现象。这种界面宽化现象使得在界面分析中确定真实的深度成分分布图变得更加困难。这种由离子轰击所致的人为的界面宽化现象可利用样品旋转而大大降低(Cirlin 等，1990)。

已有许多工作者利用离子溅射表面分析来研究金属聚合物界面。例如 Burrell 等人(1988，1992)研究了铜—聚酯亚胺膜之间的界面，而且试着将界面化学与金属—聚合物表面的粘附作用关联到一起。Andre 等人(1990)，Hashimoto(1991)，和 Vasile 与 Bachman (1989)也做过类似的工作。有人将离子溅射与 XPS 相结合，研究了在苛刻环境中表面保护涂层的成分变化(Schwamm 等，1991)。

• p. 743 •

在利用离子溅射的同时，将会产生一些碎片，这些碎片可以同时由质谱测量术来分析。这种动态二次离子质谱术(DSIMS)在最近已被用来分析有机物，如聚合物的界面(见第 21.2.5.5 节)。一个 DSIMS 溅射分布图可见图 21-29。由于质谱探测的一个重要优点即极高的灵敏度，在 DSIMS 实验中，可在一个合理的时间内探测到微量元素。离子(诱导)溅射的另一个优点即与其它表面探针相比较具有极高的侧向分辨率，这在研究纤维基复合结构界面时是一种非常重要的优势，因为纤维的侧向尺寸常常非常小，一般只有几十个微米。SIMS 亦有缺陷，它很难将成分分布数据定量化，而且解释质谱时的复杂性亦常常带来很大困难。尽管如此，人们一般认为 DSIMS 具有潜力来提供有机物界面处分子结构分布的重要信息。

21.3 表征技术的评述

在选择及实施一种给定的分析技术来解决某一特定的表面—界面分析问题时，我们要考虑到多种标准。然而，最可以利用的常常只是某一种特定的分析技术，实际上每个人都会发现有一些重要的因素会使这种方法不那么适合。通常的结果都是在考虑到所有因

素后，选择一种择中的实验技术。下列7个因素对于曾在表面分析领域中工作过的人在决定选择一种分析方案时得着重考虑。(1)购买及操作上的花费，如果设备就在身边的话；(2) 旅行的方便，如果设备不在身边的话；(3) 分析不同形状，尺寸及种类样品的灵活性及制样的难易程度；(4) 分析过程简单易行，和要求专业水平的程度；(5) 与要解决问题所需的信息量程度相比较，实验测量可提供的信息量；(6)与解决问题相比较，所需的定量化程度；和(7)用来理解数据所需的理论专业化程度。当然，还会有其它因素，但以上几点是工业上及学术实验室碰到的典型问题。每种因素的重要性常因个人及实验室的不同而异，因而不宜来评估每一点的平均重要性。考虑到这些之后，这些作者们根据他们自己的经验，及对于许多其它工作在该领域工作的了解，他们对前面章节所列的各种技术列了一个"粗糙的"等级。当人们在某一理想情况下，想获得表面，界面及薄膜的某些方面的信息时，这种等级划分会起些作用。这个数字化的等级划分可以在考虑到前面7条因素之后加以改变。这种作法是为了使这些分析技术应用于广泛的现实分析决策的能力与其数值等级"相等"。这一最后的序列见表21-4。这个等级划分具有高度的主观性，但它们确实反映了日常工作中具有平均水平及平均实验设备的实验室在分析有机表面界面薄膜上对这些实验技术的应用。

• p. 744 •

最顶上的三种工具，XPS，IRS 和 SSIMS；从文献上以及他们在工业实验室的普遍应用上了解到他们的用途后就不那么令人奇怪了。特别是，所有的三种工具均对有机样品中出现的化学结构种类特别敏感。然而，一些不利的一面我们应该意识到。现代化的 XPS (单色化的 X 射线源及高分辨分析器)和 SSIMS(成像 TOF SIMS)等设备相对于实验室装备来说都价格昂贵，花费要比定性 IRS 设备(Fourier 转换，中等波长分辨率)高出一个数量级。然而，如前一节中所提到的那样，IRS，与其它两种方法不同的是 IRS 不具有表面选择性，不是在微米尺度上的内反射模，因此，只可获得与体成分截然不同的局域表面层的信息，或者用来分析超薄膜样品。所以，IRS 花费上的优势被其不具选择性地获得不同样品种类表面性信息这种一般能力的特性所抵消。三种设备中，TOF-SIMS 具有最高的表面选择性，也许是一种对化学结构最敏感的一种分析技术，但由于质谱及溅射机制的复杂性，同时，缺少离子化截面使得光谱中大量的信息在不经过广泛的校准工作的情况下都毫无用处。所有三种仪器都可以买到具有与使用者非常友好的构型，其中软件是一个主要的因素，他们都非常适合标准分析实验室。由于这些设备应用普遍，常常都有专门受过训练的人员来操作这些设备，并且对实验数据来作出解释。IRS 具有另一优势即它可用于许多非表面应用，而 XPS 与 SSIMS 仅被限制于表面应用。

• p. 745 •

在顶上三种设备的正下方，几种工具的出现会使得那些对无机物表面分析较熟悉的人非常奇怪，他们常常会以为是 AES 及 ISS 会立即出现在顶上三种的下面。这三种非常不同的技术 VBXPS，SE 和 AFM 同时出现了。VBXPS 可在一个较好的 XPS 仪器上获得，而且要比 XPS 芯部能级谱具有更高的化学结构敏感性。然而，VB 谱非常复杂，而且常常在没有专家分析和量子化学计算这种随系统不同而不同的过程的情况下不是很有用。SE 同样需要广泛的专业知识来对其数据作出解释，但其数据库及解释所需要的基本方案与 VBXPS 相比已经完全发展了，对平滑的平面膜的结构的高度量化分析已经成为了一种例

行程序。而且，SE 可用来进行对液态界面的不同研究。AFM，虽然这种技术仅仅对表面形貌敏感，但它却容易使用，可用于分析不同种类的样品，而且要相对便宜，其花费与一个较好的 IRS 测量仪差不多。这个等级表中与 VBXPS，SE 及 AFM 紧在下面相邻的是 UPS 和 IETS。UPS 与 VBXPS 类似，但 IETS 需要对样品进行非常专业化地加工，但它却能对许多实际薄膜例如一些可加工成 IETS 样品的粘结剂和涂层提供非常丰富的振动光谱。在等级序列中连续下来的是 DSIMS，这是少数的几种可以提供深度分布的分析手段之一，而且可以研究掩盖着的有机—有机物界面。SFG 虽然是一种操作起来很困难的实验，但它却与 IETS 和 IRS 一样，是仅有的一种真正具有界面选择性的实验，而且可以提供高度结构敏感性的光谱。然而，这种分析技术只能用于少数几种样品，例如处于平滑平面上的单分子层，但这种缺陷在考虑到 SFG 可能在液体存在情况下的原位分析的这种能力后会有所抵消。同样，HREELS，SERS，STM，常规拉曼光谱术和 SPR 也常常只用于非常特殊种类的样品，例如，STM 仅可用于分析导电样品，而 SERS 需要特别的形貌(非常粗糙或者成岛状)的货币金属表面。NEXAFS 需要同步辐射装置，因而在方便性上会有所限制，虽然其用途与 VBXPS 和 UPS 一样。RBS 与 FRS 这两种高能离子散射技术在最有效的工作方式下需要复杂的离子加速设备，这要比 IR 装置的花费贵 20 倍以上。因而，在大多数情况下，人们一般不会买一个这样的设备，而更愿意去旅行到一个有这样设备的地方去做实验。另一种折衷方案会包含如下的不利因素：(1) 数据解释起来非常容易，几乎不需任何对特定样品所需的校正措施，就可以提供准确的深度成分分布。而且可以用来分析不同种类的样品，包括块状聚合物，和(2)除了在极少数情况外，不能获得任何化学信息。这样，如果有一套设备在身边的话，很容易就可以作为一种标准测试获得大量表面区域的原子成分数据。AES 是一种中间的情况，俄歇的能力对于 UHV 分析室来说几乎可以说是标准分析，因此，这种分析仪器在许多分析实验室都有。然而，虽然这是一种便宜的而且操作简单的设备，它却常常不能对聚合物和分子膜分析提供许多信息，由于电荷问题，电子束诱导的样品损坏及需要校准导致了以上缺陷。虽然表中所列的剩下的实验技术可以像这样进行讨论，但这种讨论会相当冗长，而读者已能分辨出这里使用的逻辑。很清楚这种等级划分过程具有极高的主观性，作这样一个等级区分的目的是为了读者在解决分析问题时有一个考虑的基础依据，在以上所讨论的分析要求及资源限制都起作用的情况下，读者可以选择哪一种分析工具。

表 21-4 表征有机物表面、界面和薄膜时最优技术的等级划分

Ranking	Technique(s)
1	XPS
2	IRS
3	SSIMS
4	VBXPS,SE,AFM
5	UPS,IETS
6	DSIMS
7	SFG
8	HREELS,SERS,STM
9	拉曼,SPR,NEXAFS,RBS,FRES
10	AES
11	NRA
12	XRR,XRF
13	LEED
14	SHG,ISS
15	TED
16	GIXRD,EELS
17	UV-visible fluorescence
18	NR,He scattering

• p. 746 •

21.4 参 考 文 献

Abrahan, F. F., Batra, I. P. S. (1989), *Surf. Sci. 209, L125.*

Ahn, D. J., Franses, E. I. (1992), *J. Phys. Chem. 96,* 9952.

Akhter, S., Allan, K., Buchanan, D., Cook, J. A., Campion, A., White, J. M. (1988), *Appl. Surf. Sci., 35,* 241.

Allain, C., Aussere, D., Rondelez, F. (1981), *Phys. Rev. Lett. 49,* 1694.

Allara, D. L. (1993), *Crit. Rev. Surf. Chem. 2,* 91.

Allara, D. L., Nuzzo, R. G. (1985), *Langmuir* 1, 52.

Allara, D. L., Swalen, J. D. (1982), *J. Phys. Chem. 86,* 2700.

Allara, D. L., White, C. W. (1978), in: *Stabilization and Degradation of Polymers, Advances in Chemistry Series 169*: Allara, D. L., Hawkins, W. L. (Eds.) Washington, DC: ACS.

Allara, D. L., White, D. W., Meek, R. L., Briggs, T. H. (1976), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 93.

Allara, D. L., Murray, C. A., Bodoff, S. (1983), in: *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces,* Vol. 1, New York, Plenum, p. 33.

Allara, D. L., Teicher, D., Durana, J. F. (1984), *Chem. Phys. Lett. 84,* 20.

Amador, S. M., Pachence, J. M., Fischetti, R., McCauley, J. P., Smith, A. B., Blasie, J. K. (1993), *Langmuir 9,* 812.

Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K., Majrzak, C. F. (1990), *J. Chem. Phys. 92,* 5677.

Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K., Majrzak, C. F. (1989), *Phys. Review Lett. 62,* 1852.

Ancelein, H., Hauptman, Z. V., Banister, A. J., Yarwood, J. (1990), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 28,* 1611.

Anderson, R. J. (1993), *Crit. Rev. Surf. Chem. 2,* 53.

Anderson, S. G., Leu, J., Silverman, B. D., Ho, P. S. (1993), *J. Vac. Sci. Technol. A11,* 368.

Andre, V., Arefi, F., Amouroux, J., Puydt, Y. D., Bertrand, P., Lorang, G., Delamar, M. (1989), *Thin Solid Films 181,* 451.

Andre, V., Arefi, F., Amouroux, J., Lorang, G. (1990), *Surf. Interface Anal. 16,* 241.

Apai, G., McKenna, W. P. (1991), *Langmuir, 7,* 2266.

Armand, G., Salanon, B. (1989), *Surf. Sci. 217,* 317.

Aspnes, D. E. (1976), in: *Optical Properties of Solids: New Developments,* Seraphin, B. O. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, chapter 15.

Atanasoska, L., Cammarata, V., Stallman, B. J., Kwan, W. S. V., Miller, L. L. (1992), *Surf. Interface Anal. 18,* 163.

Atanasoska, L., Anderson, S. G., Meyer, H. M., Weaver, J. H. (1990), *Vacuum 40,* 85.

Atanasoska, L., Anderson, S. G., Meyer, H. M., Lin, Z. D., Weaver, J. H. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A5,* 3325.

Azzam, R. M. A., Bashara, N. M. (1977), *Ellipsometry and Polarized Light,* Amsterdam: North-Holland.

Baglin, J. E. E., Williams, J. S. (1989), in: *Ion Beams for Materials Analysis.* Bird, J. R., Williams, J. S. (Eds.). New York: Academic Press.

Bain, C. D., Whiteside, G. M. (1989), *J. Phys. Chem. 93,* 1670.

Bain, C. D., Davies, P. B., Ong, T. H., Ward, R. N., Brown, M. A. (1991), *Langmuir 7,* 1563.

Barr, T. L. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14,* 660.

Barr, T. L. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. 7,* 1677.

Barth, G., Linder, R., Bryson, C. (1988), *Surf. Interface Anal. 11,* 307.

Barton, S. W., Thomas, B. N., Flom, E. B., Rice, S. A., Lin, B., Peng, J. B., Ketterson, J. B., Dutta, P. (1988), *J. Chem. Phys. 89,* 2257.

Barton, S. W., Bosio, L., Cortes, R., Rondelez, F. (1992), *Europhys. Lett. 17,* 401.

Battistoni, C., Mattogno, G., Paparazzo, E. (1986), *Surf. Interface Anal. 7,* 117.

Batich, C. D. (1988), *Appl. Surf. Sci. 32,* 57.

Baun, W. L. (1982), *Pure Appl. Chem. 54,* 323.

Beamson, G., Briggs, D., Davies, S. F., Fletcher, I. W., Clark, D. T., Howad, J., Gelius, U., Wannberg, B., Balger, P. (1990), *Surf. Interface Anal. 15,* 541.

Beamson, G., Bunn, A., Briggs, D. (1991), *Surf. Interface Anal. 17,* 105.

Bee, T. G., McCarthy, T. J. (1992), *Macromolecules 25,* 2093.

Bellamy, L. J. (1975), *The Infrared Spectra of Complex Molecules.* New York: J. Wiley.

Belton, P., Saffa, A., Wilson, R. (1988), *Proc. Int. Conf. Anal. Appl. Spectrosc.*: Creaser, C., Davies, A. (Eds.). London: Royal Soc. Chem., p. 245.

Bent, B. E., Somorjai, G. A. (1989), *Adv. Colloid Interface Sci., 29.* 223.

Berthou, H., Jorgensen, C. K. (1975). *Anal. Chem. 37,* 482.

Bhatia, Q. S., Pan, D. H., Koberstein, J. T. (1988), *Macromolecules 21,* 2166.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49,* 57.

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56,* 930.

Bird, J. R., Willams, J. S. (Eds.) (1989), *Ion Beams for Materials Analysis.* New York: Academic Press.

Bletos, I. V., Hercules, D. M., Magill, J. H., van Leyen, D., Niehuis, E. N., Benninghoven, A. (1988), *Anal. Chem. 60,* 938.

Bloch, J. M., Sansone, M., Rondelez, F., Peiffer, D. G., Pincus, P., Kim, M. W., Eisenberger, P. M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54,* 1039.

Boerio, F. J., Hong, P. P., Tsai, H. W., Young, J. T. (1991), *Surf. Interface Anal. 17,* 448.

Boerma, D. O. (1990), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B50,* 77.

Bohn, P. W. (1988), *Spectroscopy 3,* 38.

Bohn, P. W., Miller, D. R. (1991), *Crit. Rev. Anal. Chem. 22,* 1.

Bohn, P. W., Walls, D. J. (1991), *Mikrochim. Acta 1,* 3.

Born, M., Wolf, E. (1975), *Principles of Optics,* 5th ed. New York: Pergamon Press.

Bou, M., Martin, J. M., Mogne, T. L., Vovelle, L. (1991), *Appl. Surf. Sci. 47*, 149.
Boulanger, P., Riga, J., Verbist, J. J., Delhalle, J. (1989), *Macromolecules 22*, 173.
Boulanger, P., Magermans, C., Verbist, J. J., Delhalle, J., Urch, D. S. (1991), *Macromolecules 24*, 2757.
Briber, R. M., Khoury, F. (1988), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. (Ed.) 26*, 621.
Briggs, D. (1986), *Surf. Interface Anal. 9*, 391.
Briggs, D. (1987), *Mass Spectrom 22*, 91.
Briggs, D. (1989), in: *Encyclopedia of Polymer Materials Science*. New York: Wiley.
Briggs, D. (1989a), *British Polym. J. 21*, 3.
Briggs, D., Hearn, M. J. (1985), *Spectrochim. Acta 40B*, 707.
Briggs, D., Ratner, B. D. (1988), *Polym. Commun. 29*, 6.
Briggs, D., Seah, M. P. (Eds.) (1990), *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley.
Briggs, D., Hearn, M. J., Ratner, B. D. (1984), *Surf. Interface Anal. 6*, 184.
Briggs, D., Hearn, M. J., Fletcher, I. W., Waugh, A. R., McIntoch, B. J. (1990), *Surf. Interface Anal. 15*, 62.
Brinen, J. S., Greenhouse, S., Pinatti, L. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 63.
Brito, A. N., Keane, M. P., Correia, N., Svensson, S., Gelius, U., Lindberg, B. J. (1991), *Surf. Interface Anal., 17*, 94.
Browning, R. (1987), *MRS Bulletin 7*, 75.
Bryant, M. A., Pemberton, J. E. (1991), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 3629.
Bryant, M. A., Pemberton, J. E. (1991a), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 8284.
Buchwalter, L. P., Czornyi, G. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 781.
Buckley, C. P., Taylor, R. J. (1984), *J. Appl. Polym. Sci. 29*, 1985.
Buhaenko, M. R. (1988), *Thin Solid Films, 159*, 253.
Bukowska, J., Kudelski, A., Jackowska, K. (1991), *J. Electroanal. Chem. 309*, 251.
Burkstrand, J. M. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 4795.
Burrell, M. C., Porta, G. M., Karas, B. R., Foust, D. F., Chera, J. J. (1992), *J. Vac. Sci. Technol. A10*, 2752.
Burrell, M. C., Fontana, J., Chera, J. J. V. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 2893.
Chain, S. R. (1988), *Chem. Phys. Lett. 143*, 361.
Camillone, N. III, Chidsey, C. E. D., Li, G. Y., Putvinski, T. M., Scoles, G. (1991), *J. Chem. Phys. 94*, 8493.
Camillone, N. III, Chidsey, C. E. D., Eisenberger, P., Fenter, P., Li, J., Liang, K. S., Liu, G. Y., Scoles, G. (1993a), *J. Chem. Phys. 99*, 744.
Camillone, N. III, Chidsey, C. E. D., Liu, G. Y., Scoles, G. (1993b), *J. Chem. Phys. 98*, 3503.
Campbell, D. J., Higgins, D. A., Corn, R. M. (1990), *J. Phys. Chem. 94*, 3681.
Cartier, E., Pfluger, P., Pireaux, J. J., Vilar, M. R. (1987), *Appl. Phys. A44*, 43.
Castle, J. E., Watts, J. F. (1988), in: *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Elsevier, New York.
Castner, D. G., Ratner, B. D. (1990), *Surf. Interface Anal. 15*, 479.
Cazaux, J., Collieux, C. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 837.
Cazaux, J., Lehuede, P. (1992), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 59*, 49.
Cederberg, A. A. (1981), *Surf. Sci. 103*, 148.
Chabal, Y. (1988), *Surf. Sci. Rep. 8*, 211.
Chang, C. C. (1987), *MRS Bulletin 7*, 70.
Charmet, J. C., de Gennes, P. G. (1983), *J. Opt. Soc. Am. 73*, 1777.
Chaturvedi, U. K., Steiner, U., Zak, O., Krausch, G., Klein, J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 616.
Chaturvedi, U. K., Steiner, U., Zak, O., Krausch, G., Shatz, G., Klein, J. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1228.
Chauvin, C., Sacher, E., Yelon, Y. (1987), in: *Surface and Colloid Science in Computer Technology*: Mittal, K. L. (Ed.). New York: Plenum.
Chemla, D. S., Zyss, J. (1987), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. New York: Academic.
Chen, S. H., Frank, C. W. (1989), *Langmuir 5*, 978.
Chiang, S., Tobin, R. G., Richards, P. L., Thiel, P. A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 52*, 648.
Chidsey, C. E. D., Liu, G. Y., Rowntree, P. A., Scoles, G. (1989), *J. Chem. Phys. 91*, 4421.
Chilkoti, A., Ratner, B. D. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 567.
Chilkoti, A., Castner, D. G., Ratner, B. D., Briggs, D. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 2274.
Chtaib, M., Ghijsen, J., Pireaus. J. J., Caudano, R., Johnson, R. L., Orti, E., Bredas, J. L. (1991), *Phys. Rev. B. 44*, 10815.
Chou, N. J. (1990), in: *New Characterization Techniques for Thin Polymer Films*: Tong, H. M., Nguyen, L. T. (Eds.). New York: Wiley.
Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M. A. (1978), *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press.
Cirlin, E. H., Cheng, Y. T., Ireland, P., Clemens, B. (1990), *Surf. Interface Anal. 15*, 142.
Clark, D. K., Dilks, A. (1977), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15*, 15.
Clark, D. T., Harrison, A. (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19*, 1945.
Clark, D. T., Fok, Y. C. T., Roberts, G. G. (1981), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 22*, 173.
Coburn, J. W. (1976), *J. Vac. Sci. Technol. 13*, 1037–1044.
Colletti, R. F., Gold, H. S., Dybowski, C. (1987), *Appl. Spectroscopy 41*, 185.
Collins, R. W. (1990), *Rev. Sci. Instrum. 61*, 2029.
Collins, R. W., Allara, D. L., Kim, Y. T., Lu, Y., Shi, J. (1993), in: *Characterization of Ultrathin Organic Films*: Ulman, A. (Ed.) Greenwich, CT: Manning, in press.
Composto, R. J., Kramer, E. J., White, D. M. (1990), *Polym. 31*, 2320.
Compton, S. V., Compton, D. A C., Messerschmidt,

R. G. (1991), *Spectroscopy*, 35.
Comyn, J., Horley, C. C., Oxley, D. P., Pritchard, R. G., Tegg, T. L. (1983), *The Brit. Polym. J.* 15, 50.
Comyn, J., Horley, C. C., Oxley, D. P., Pritchard, R. G., Tegg, T. J. (1981), *J. Adhesion 12*, 171.
Contarini, S., Schultz, J. A., Tacchi, S., Yo, Y. S., Rabalais, J. W. (1987), *Appl. Surf. Sci. 28*, 291.
Corn, R. (1991), *Anal.' Chem. 63*, 285a.
Cota, L., Adem, E., Yacaman, M. J. (1986), *Appl. Surf. Sci. 27*, 106.
Coulon, G., Russell, T. P., Deline, V. R. (1989), *Macromolecules 22*, 2581.
Coxon, P., Krizek, J., Humpherson, M., Wordell, I. R. M. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 821.
Cros, A. (1992), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 59*, 1.
Culler, S. R., Ishida, H., Koenig, J. L. (1983), *Ann. Rev. Mater. Sci. 13*, 303.
Currie, J., Depelsenaire, P., Groleau, R., Sacher, E. (1984), *J. Colloid Interface Sci. 97*, 410.
Da Silva, L. B., Trebes, J. E., Balhorn, R., Mwrowka, S. (1992), *Science 258*, 269.
Davenas, J., Xu, X. L., Martrot, M., Mathis, C., François, B. (1988), *Nucl. Instrum. Phys. Res. B32*, 166.
Davenas, J., Xu, X. L., Boiteux, G., Sage, D. (1989), *Nucl. Instrum. Phys. Res. B39*, 754.
Debe, M. (1987), *Prog. Surf. Sci. 24*, 1.
Debe, M. K., Field, D. R. (1991), *J. Vac. Sci. Technol., A9*, 1265.
deBruijn, H. E., Altenburg, B. S. F., Kooyman, R. P. H., Greve, J. (1991), *Optics Commun. 82*, 425.
Delhalle, J., Delhalle, S., Riga, J. (1987), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 83*, 503.
Deline, V. R., Brown, H. R., Char, K. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1283.
Dierker, S. B., Murray, C. A., Legrange, J. D., Schlotter, N. E. (1987), *Chem. Phys. Lett. 137*, 453.
Dilks, A. (1981), in: *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, ACS Sympos. Series 162: Dwight, D. W., Fabish, T. J., Thomas, H. R., Washington, DC: ACS.
Dorset, D. L. (1990), *Macromolecules 23*, 623.
Dorset, D. L. (1991), *Ultramicroscopy 38*, 23.
Doyle, B. L., Walsh, D. S., Lee, S. R. (1991), *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B54*, 244.
Drevillon, B. (1988), *Thin Solid Films 163*, 157.
Dubois, L. (1993), in: *Characterization of Organic Thin Films*, Ulman, A. (Ed.). Greenwich, C. T.: Manning, in press.
Dubois, L. H., Nuzzo, R. G. (1992), *Annu. Rev. Phys. Chem. 43*, 437.
Dubois, L. H., Zegarski, B. R., Nuzzo, R. G. (1993), *J. Chem. Phys. 98*, 678.
Duke, C. B., Salaneck, W. R., Fabish, T. J., Ritsko, J. J., Thomas, H. R., Paton, A., *Phys. Rev. B 18*, 5717.
Dwight, D. W., McGrath, J. E., Riffle, J. S., Smith, S. D., York, G. A. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 457.
Ebel, H., Ebel, M. F., Krocza, H. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 137.
Eccles, A. J., Vickerman, J. C. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 234.
Eisenthal, K. B. (1992), *Annu. Rev. Phys. Chem. 43*, 627.
Endisch, D., Rauch, F., Gotzleman, A., Reith, G., Stamm, M. (1992), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B62*, 513.
Erskine, J. L. (1986), *J. Vac. Sci. Technol. 4A*, 1282.
Factor, B. J., Russell, T. P., Toney, M. F. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1181.
Fadley, C. S. (1984), *Prog. Surf. Sci. 16*, 275.
Fauster, T. (1988), *Vacuum 38*, 129.
Feidenhans'l, R. (1989), *Surf. Sci. Rep. 10*, 105.
Felcher, G. P., Karim, A., Russell, T. P. (1991), *J. Non-Cryst. Solids 131/133*, 703.
Feldman, L. C., Mayer, J. W. (1986), *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Amsterdam: North-Holland.
Fenter, P., Eisenberger, P., Li, J. (1991), *Langmuir 7*, 2013.
Fenter, P., Eisenberger, P., Liang, K. S. (1993), *Phys. Rev. Lett. 70*, 2447.
Fernandez, M. L., Higgins, J. S., Penfold, J., Ward, R. C., Shockleton, C., Walsh, D. J. (1988), *Polymer 29*, 1923.
Ferrieu, F., Dutarte, D. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 5810.
Firment, L. E., Somorjai, G. A. (1979), *Isr. J. Chem. 18*, 285.
Foley, K. E., Winograd, N., Garrison, B. J., Harrison, D. E. (1984), *J. Chem. Phys. 80*, 5254.
Fowler, D. E., Johnson, R. D., van Leyen, D., Benninghoven, A. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 125.
Foster, M., Stamm, M., Reiter, G., Huttenbach, S. (1990), *Vacuum 41*, 1441.
Frank, L. (1991), *Vacuum 42*, 147.
Frantz, P., Granick, S. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 899.
Friend, C. M. (1989), in: *Adhesion and Friction*: Grunze, M., Kreuzer, H. J. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.
Frommer, J. (1992), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31*, 1298.
Fulgham, J. E., McGuire, G. E., Musselman, I. H., Nemanich, R. J., White, J. M., Chopra, D. R., Chourasia, A. R. (1989), *Anal. Chem. 61*, 243R.
Furman, B. K., Purushothaman, S., Castellani, E., Renick, S., Neugroshl, D. (1990), in: *Metallization of Polymers. ACS Symp. Series 440*. Washington, DC: ACS.
Gabassi, F., Occhiello, E. (1987), *Anal. Chim. Acta 197*, 1.
Gall, T. P., Kramer, E. J. (1991), *Polym. 32*, 2320.
Gardella Jr., J. A. (1988), *Appl. Surf. Sci. 31*, 72.
Gardella Jr., J. A., Hercules, D. M. (1981), *Anal. Chem. 53*, 1879.
Gardella Jr., J. A., Pireaux, J. J. (1990), *Anal. Chem. 62*, 645A.

Gardella Jr., J. A., Chin, R. L., Ferguson, S. A., Farrow, M. M. (1984), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* *34*, 97.
Gardella Jr., J. A., Ferguson, S. A., Chin, R. L. (1986), *Appl. Spectrosc.* *40*, 224.
Garoff, S., Deckman, H. W. (1986), *J. Phys. Paris* *47*, 701.
Gelius, U., Heden, P. F., Hedman, J., Lindberg, B. J., Manne, R., Nordberg, C., Siegbahn, K. (1970), *Phys. Scr.* *2*, 70.
Gelius, U., Wannberg, B., Baltzer, P., Feldegg, H. F., Carlsson, G., Johansson, C. G., Larsson, J., Munger, P., Vegefors, G. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* *52*, 747
Gerenser, L. J. (1988), *J. Vac. Sci. Technol.* *A6*, 2897.
Goldberg, M. J., Clabes, J. G., Kovac, C. A. (1988), *J. Vac. Sci. Technol.* *A6*, 991.
Gossmann, H. J., Feldman, L. C. (1987), *MRS Bulletin* *8*, 26.
Graf, R. T., Eng, F., Koznig, J. L., Ishida, H. (1986), *Appl. Spectrosc.* *40*, 498.
Graham, A. P., Allison, W., McCash, E. M. (1992), *Surf. Sci.* *269/270*, 394.
Grant, J. T. (1989), *Surf. Interface Anal.* *14*, 271.
Green, P. F., Berger, L. L. (1993), *Thin Solid Films* *224*, 209.
Green, P. F., Doyle, B. L. (1990), in: *New Characterization Techniques for Thin Polymer Films*, Tong, H. M., Nguyen, G. T. (Eds.). New York: Wiley.
Green, P. F., Russell, T. P. (1991), *Macromolecules* *24*, 2931.
Griffiths, P. R., DeHaseth, J. A. (1986), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Chemical Analysis*, Vol. 83. New York: Wiley.
Groleau, R., Gurjrathi, S. C., Martin, J. (1983), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* *218*, 11.
Grundy, M. J., Richardson, R. M., Roser, S. J., Penfold, J., Ward, R. C. (1988), *Thin Solid Films* *159*, 43.
Grunthaner, F. J. (1987), *MRS Bulletin* *8/9*, 60.
Guntherodt, H. J., Wiessendanger, R. (Eds.) (1992), *Scanning Tunneling Microscopy*. Berlin: Springer-Verlag.
Gui, J. Y., Stern, D. A., Frank, D. G., Lu, F., Zapien, D. C., Hubbard, A. T. (1991), *Langmuir* *7*, 955.
Gujrathi, S. C. (1990), in: *Metallization of Polymers, ACS Symp. Series 440*. Washington, DC: ACS.
Guyot-Sionnest, P., Hunt, J. H., Shen, Y. R. (1987), *Phys. Rev. Lett.* *59*, 1597.
Guzonas, D. A., Hair, M. L., Tripp, C. P. (1990), *Appl. Spectrosc.* *44*, 290.
Hansma, P. K. (1987), in: *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*. New York: Plenum.
Hansma, P. K. (1977), *Phys. Rep.* *30*, 145.
Harrick, N. J. (1967), *Internal Reflection Spectroscopy*, New York: Wiley.
Harris, A. L., Chidsey, C. E. D., Levinos, N. J., Loiacono, D. N. (1987), *Chem. Phys. Lett.* *141*, 350.
Harris, A. L., Rothberg, L., Dhar, L., Levinos, N. J., Dubois, L. H. (1991), *J. Chem. Phys.* *94*, 2438.
Hashimoto, S. (1991), *Appl. Surf. Sci.* *47*, 323.
Hayter, J. B., Highfield, B. R., Pullman, B. J., Thomas, R. K., McMullen, A. I., Penfold, J. (1981), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* *77*, 1437.
Hearn, M. J., Briggs, D. (1988), *Surf. Interface Anal.* *11*, 198.
Hearn, M. J., Briggs, D. (1991), *Surf. Interface Anal.* *17*, 421.
Hearn, M. J., Briggs, D., Yoon, S. C., Ratner, B. D. (1987), *Surf. Interface Anal.* *10*, 384.
Hedman, J., Heden, P. F., Nordberg, R., Nordling, C., Lindberg, B. J. (1970), *Spectrochim. Acta* *26A*, 761.
Henriksen, P. N., Gent, A. N., Ramsier, R. D., Alexander, J. D. (1988), *Surf. Interface Anal.* *11*, 283.
Herminghaus, S., Leiderer, P. (1989), *Appl. Phys. Lett.* *54*, 99.
Herminghaus, S., Leiderer, P. (1991), *Appl. Phys. Lett.* *58*, 352.
Ho, P. S., Hahn, P. O., Bartha, J. W., Rubloff, G. W., LeGoues, F. K., Silverman, B. D. (1985), *J. Vac. Sci. Technol.* *A3*, 739.
Hobbs, J., Sung, C. S. P., Krishnan, K., Hill, S. (1983), *Macromolecules* *16*, 183.
Hoffmann, S. (1986), *Surf. Interface Anal.* *9*, 3.
Hofmann, S. (1992), *J. Vac. Sci. Technol.* *B10*, 316.
Holm, R., Storp, S. (1977), *Appl. Phys.* *17*, 101.
Hong, P. P., Boerio, F. J., Clarson, S. J., Smith, S. D. (1991), *Macromolecules* *24*, 4770.
Hook, T. J., Gardella Jr., J. A. (1987), *J. Vac. Sci. Technol.* *A5*, 1332.
Hook, T. J., Gardella Jr., J. A., Salvati, L. S. (1987a), *Macromolecules* *20*, 2112.
Hook, T. J., Gardella Jr., J. A., Salvati Jr., L. S. (1987b), *J. Mater. Res.* *2*, 132.
Hook, T. J., Schmitt, R. L., Gardella Jr., J. A., Salvati Jr., L. S., Chin, R. L. (1986), *Anal. Chem.* *58*, 1285
Huang, X., Burzynski, R., Prasad, P. N. (1989), *Langmuir* *5*, 325.
Ibach, H. (1977), *Surf. Sci.* *66*, 56.
Ibach, H., Mills, D. L. (1982), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibration*. New York: Academic.
Ishida, H. (1987), *Rubber Chem. Technol.* *60*, 497.
Johnson, H., Granick, S. (1992), *Science* *255*, 966.
Jones, R. A. L., Kramer, E. J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Schwarz, S. A. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *62*, 280.
Jones, T. S., Ashton, M. R., Richardson, N. V., Unertl, W. N. (1989a), *J. Phys. Condens. Matt.* *1*, SB139.
Jones, R. A. L., Norton, L. J., Kramer, E. J., Composto, R. J., Stein, R. S., Russell, T. P., Mansour, A., Karim, A., Felcher, G. P., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Zhao, X., Schwarz, S. A. (1990), *Europhys. Lett.* *12*, 41.
Jordan-Sweet, J. L. (1990), in: *Metallization of Polymers, ACS Symp. Series 440*. Washington, DC: ACS.
Jordan-Sweet, J. L., Kovac, C. A., Goldberg, M. J., Morar, J. F. (1988), *J. Chem. Phys.* *89*, 2482.
Jordan-Sweet, J. L., Sanda, P. N., Morar, J. F., Kovac, C. A., Himpsel, F. J., Pollak, R. A. (1988), *J. Vac. Sci. Technol.* *A4*, 1049.

Jung, D. R., Cui, J. H., Frankl, D. R. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 10042.
Kawaguchi, M., Nagata, K. (1991), *Langmuir, 7*, 1478.
Kelley, M. J. (1991), *MRS Bulletin 13*, 46.
Kelley, K., Ishino, Y., Ishida, H. (1987), *Thin Solid Films 154*, 271.
Kim, M. W., Pfeiffer, D. G., Chen, W., Hsiung, H., Rasing, T., Shen, Y. R. (1989), *Macromolecules 22*, 2682.
Kim, Y. T., Collins, R. W., Vedam, K., Allara, D. L. (1991), *J. Electrochem. Soc. 138*, 3266.
Kim, Y. T., Bard, A. J. (1992), *Langmuir 8*, 1096.
Kimura, F., Umemura, T., Takenaka, T. (1986), *Langmuir 2*, 96.
King, D. E., Czanderna, A. W. (1990), *Surf. Sci. Lett. 235*, L329.
Klein, J. (1991), *J. Non-Cryst. Solids 131/133*, 598.
Knoll, W., Philpott, M. R., Golden, W. G. (1982), *J. Chem. Phys. 77*, 219.
Koh, S. L., Pae, K. D., Stoffel, N. G., Hart, D. L. (1990), *Polym. Eng. Sci. 30*, 137.
Kojima, I., Fukumoto, N., Kurahashi, M. (1987), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 50*, C9.
Kooyman, R. P. H., Krull, U. J. (1991), *Langmuir 7*, 1506.
Korzeniewski, C., Pons, S. (1987), *Prog. Anal. Spectrosc. 10*, 1.
Kowalczyk, S. P. (1990), in: *Metallization of Polymers. ACS Symp. Series 440*, Washington, DC: ACS.
Kowalczyk, S. P., Jordan-Sweet, J. L. (1990), *Chem. Mater. 1*, 592.
Kramer, E. J. (1991), *Physica B 173*, 189.
Krieger, U. K., Lanford, W. A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 102*, 50.
Krishna, M. R., Kallury, M., Thompson, M. (1992), *Langmuir 8*, 947.
Laibinis, P. E., Bain, C. D., Whiteside, G. M. (1991), *J. Phys. Chem. 95*, 7017.
Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N., Nuzzo, R. G. (1991), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 7152.
Lam, N. Q. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 65.
Lambe, J., Jacklevic, R. C. (1968), *Phys. Rev. 165*, 821.
Lanford, W. A. (1978), *Nucl. Instrum. Methods 149*, 1.
Lanford, W. A., Zeigler, J. F., Keller, J. (1976), *Appl. Phys. Lett. 20*, 566.
Lasky, R. C., Kramer, E. J., Hui, C. Y. (1988), *Polymer 29*, 1131.
Lazzaroni, R., Bredas, J. L., Dannetun, P., Logdlung, M., Uvdal, K., Salaneck, W. R. (1991), *Synth. Metals. 41/43*, 3323.
Lenk, T. J., Hallmark, V. M., Rabolt, J. F., Haussling, L., Ringsdorf, H. (1993), *Macromolecules 26*, 1230.
Leung, O. M., Goh, M. C. (1992), *Science 255*, 64.
Leyden, D., Murthy, R. (1988), *Trends. Anal. Chem. 7*, 164.
Liau, Z. L., Tsaur, B. Y., Mayer, J. W. (1979), *J. Vac. Sci. Technol. 16*, 121.
Liau, Z. L., Tsaw, B. Y., Mayer, J. W. (1979), *J. Vac. Sci. Technol. 16*, 121.
Liehr, M., Thiry, P. A., Pireaux, J. J., Candano, R. (1986), *Phys. Review B33*, 5682.
Lin, S. S. (1987), *Surface Interface Anal. 10*, 110.
Lin-Vien, D., Colthup, N. E., Fateley, W. G., Graselli, J. G. (1992), *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. New York: Academic Press.
Lindberg, B. J., Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Fahkman, A., Nordling, C., Siegbahn, K. (1970), *Phys. Scr. 1*, 286.
Lofas, S., Malmqvist, M., Ronnberg, I., Stenberg, E., Liedberg, B., Lundstrom, I. (1991), *Sensors and Actuators B5*, 79.
Lopez, G. P., Castner, D. G., Ratner, B. D. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 267.
Lopez, G. P., Dwight, D. W., Polk, M. B. (1986), *Surf. Interface Anal. 9*, 405.
Lorenz, M. R., Novotny, V. J., Deline, V. R. (1991), *Surf. Sci. 250*, 112.
Lotz, B., Wittmann, J. C., Stocker, W., Magnonov, S. N., Cantow, H. J. (1991), *Polym. Bull. 26*, 209.
Lub, J., Buning, G. H. W. (1990), *Polym. 31*, 1009.
Lub, J., Velzen, P. N. T., van Leyen, D., Hagenhoff, B., Benninghoven, A. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 53.
Lub, J., Vroohoven, F. C. B. M., Bruninx, E., Benninghoven, A. (1989), *Polym. 30*, 40.
Mack, R. G., Grossman, E., Unertl, W. N. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 3827.
Mackenzie, M. W. (Ed.) (1988), *Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. New York: Wiley.
Madsen, L. L., Helms, K., Zaba, B. N., Underhill, A. E., Van der Sluijs, M. J. (1991), *Synth. Met. 43*, 2931.
Magonov, S. N. (1993), *Appl. Spectrosc. Rev. 28*, 1.
Magnonov, S. N., Bar, G., Gorerberg, A. Y. (1993 a), *Advanced Materials 5*, 453.
Magnonov, S. N., Seiko, S. S., Deblieck, R., Moller, M. (1993 b), *Macromolecules 26*, 1380.
Mallik, R. R., Pritchard, R. G., Horley, C. C., Comyn, J. (1985), *Polymer 26*, 551.
Mansfield, T., Stein, R. S., Composto, R. J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Schwarz, S. A. (1991), *Physica B 173*, 207.
Matienzo, L. J., Emmi, F., Egitto, F. D., van Hart, D. C. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 950.
Mayo, C. S., Hallock, R. B. (1989), *Rev. Sci. Instrum. 60*, 739.
Marletta, G., Pignataro, S., Toth, A., Bertoti, I., Szekely, T., Keszler, B. (1991), *Macromolecules 24*, 99.
McGarvey, C. E., Holden, D. A., Tchir, M. F. (1991), *Langmuir 7*, 2669.
McGlip, J. F. (1990), *J. Phys. Cond. Matter. 2*, 7985.
Messerschmidt, R. G., Harthcock, M. A. (Eds.) (1988), *Infrared Microscopy, Practical Spectrosco-*

py Series Vol. 6. New York: Marcel Dekker.
Meyer-Ilse, W. (1991), in: *X-Ray Microscopy III*: Michette, A., Morrison, G., Buckley, C. (Eds). Berlin: Springer-Verlag, pp. 284–289.
Michael, R., Stuik, D. (1987), *Appl. Surf. Sci. 28*, 53.
Miller, D. R., Hahn, O. H., Bohn, P. W. (1987), *Appl. Spectrosc. 41*, 245.
Mills, P. J., Green, P. F., Palmstrom, C. J., Mayer, J. W., Kramer, E. J. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 957.
Mills, P. J., Palmstrom, C. J., Kramer, E. J. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 1479.
Mirabella, F. M. (1988), *Appl. Spectrosc. 42*, 1258.
Mitchill, D. F., Sproule, G. I., Graham, M. J. (1990), *Surf. Interface. Anal. 15*, 487.
Monkman, A. P., Bloor, D., Stevens, G. C., Stevens, J. C. H., Wilson, P. (1989), *Synth. Metals 29*, E277.
Nakamoto, K. (1986), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. New York: Wiley.
Namavar, F., Budnick, J. I. (1987), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B15*, 285.
Nawaz, Z., Cataldi, T. R. I., Knall, J., Somekh, R., Pethica, J. B. (1992), *Surf. Sci. 265*, 139.
Nefedov, V. D. (1988), *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*. Utrecht, The Netherlands: VSP.
Nicklow, R. M., Pomerantz, M., Segmuller, A. (1981), *Phys. Rev. B 23*, 1081.
Niehuis, E., van Velzen, P. N. T., Lub, J., Heller, T., Benninghoven, A. (1989), *Surf. Interface Anal. 14*, 135.
Niehus, H., Spitzl, R. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 287.
Ninomiya, K., Hirai, Y., Momose, A., Aoki, S., Suzuki, K. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1244.
NIST (1989), *X-ray Photoelectron Database. NIST Standard Reference Database 20*. Gaithersburg, MD: NIST.
Nuzzo, R. G., Yang, Y. H., Schwartz, G. P. (1987), *Langmuir 3*, 1136–1140.
Nuzzo, R. G., Dubois, L. H., Allara, D. L. (1990). *J. Am. Chem. Soc. 112*, 558.
Obrzut, J., Obrzut, M. J., Karasz, F. E. (1989), *Synth. Metals 29*, E109.
Occhiello, E., Morra, M., Morini, G., Grarbassi, F., Johnson, D. (1991), *J. Appl. Polym. Sci. 42*, 2045.
O'Connor, D. J., MacDonald, R. J. (1989), in: *Ion Beams for Materials Analysis*: Bird, J. R., Williams, J. S. (Eds.). New York: Academic Press.
Ohtani, H., Kao, C. T., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1986), *Prog. Surf. Sci. 23*, 155.
Ohuchi, F. S., Freilich, S. C. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 1004.
Ong, T. H., Ward, R. N., Davies, P. B., Bain, C. D. (1992), *J. Am. Chem. Soc. 114*, 6243.
Orti, E., Bredas, J. L., Pireaux, J. J., Ishihara, N. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 551.
Outka, D. A., Stohr, J. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 3539.
Outka, D. A., Stohr, J., Rabe, J. P., Swalen, J. D. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 4076.
Pachence, J. M., Blasie, J. K. (1987), *Biophys. J. 52*, 735.
Pan, F. M., Lin, Y. L., Horng, S. R. (1991), *Appl. Surf. Sci. 47*, 9.
Parikh, A. N., Allara, D. L. (1992), *J. Chem. Phys. 96*, 927.
Parikh, A. N., Sheen, C. W., Allara, D. L. (1993), in press.
Paterson, P. J. K. (1987), *Mater. Forum 10*, 144.
Pawson, D. J., Aneen, A. P., Short, R. D., Denison, P., Jones, I. R. (1992), *Surf. Interface Anal. 18*, 13.
Payne, R. S., Clough, A. S., Murphy, P., Mills, P. J. (1989), *Phys. Rev. B42*, 130.
Pemberton, J. E., Sobocinski, R. L., Bryant, M. A., Carter, D. A. (1990), *Spectroscopy 5*, 26.
Penfold, J., Thomas, R. K. (1990), *J. Phys. Cond. Matter. 2*, 1369.
Perry, S. S., Campion, A. (1991), *Surf. Sci. 259*, 207.
Pertsin, A. L., Pashunin, Y. M. (1991), *Appl. Surf. Sci. 47*, 115.
Pfeffer, R., Lux, R., Berkowitz, H., Lanford, W. A., Burman, C. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 4226.
Pianetta, P., King, P. L., Borg, A., Kim, C., Lindau, L., Knapp, C., Keenlyside, M., Browning, R. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 797.
Pireaux, J. J., Riga, J., Caudano, R., Verbist, J. (1981), in: *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structures and Properties, ACS Symp. Series 162*. Washington DC: ACS.
Pireaux, J. J., Thiry, P. A., Caudano, R., Pfluger, P. (1986), *J. Chem. Phys. 84*, 6452.
Pireaux, J. J., Gregoire, C., Vermeesch, M., Thiry, P. A., Caudano, R. (1987), *Surf. Sci. 189/190*, 903.
Pireaux, J. J., Vermeersch, M., Gregoire, G., Thiry, P. A., Caudano, R., Clarke, T. C. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 3353.
Pireaux, J. J., Vermeersch, M., Degosserie, N., Gregoire, C., Novis, Y., Chtaib, M., Caudano, R. (1989), *Adhesion and Friction*: Grunze, M., Kreuzer, H. J. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.
Pireaux, J. J., Riga, J., Boulanger, P., Snauwaert, P., Novis, Y., Chtaib, M., Gregoire, C., Fally, F., Beelen, E., Caudano, R., Verbist, J. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52*, 423.
Pireaux, J. J., Thiry, P. A., Sporken, R., Caudano, R. (1990a), *Surf. Interface Anal. 15*, 189.
Pireaux, J. J., Gregoire, C., Vermeersch, M., Thiry, P. A., Vilar, M. R., Caudano, R. (1990b), in: *Metallization of Polymers, ACS Symp. Series 440*. Washington, DC: ACS.
Pireaux, J. J., Gregoire, C., Caudano, R., Vilar, M. R., Brinkhuis, R., Schouten, A. J. (1991), *Langmuir 7*, 2433.
Pollard, J. D., Sambles, J. R. (1987), *Optics Commun. 64*, 529.
Porter, M. D. (1988), *Anal. Chem. 60*, 1143A.
Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., Chidsey, C. E. D. (1987), *J. Am. Chem. Soc. 109*, 3559.
Powell, C. J. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 308.
Powell, C. J., Seah, M. P. (1990), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 735.

Powell, C. J., Seah, M. P. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A8*, 735.
Purtell, R. J., Pomerantz, M. (1991), *Langmuir 7*, 2443.
Puydt, Y. D., Bertrand, P., Lutgen, P. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 482.
Puydt, Y. D., Leonard, D., Bertrand, P. (1990), in: *Metallization of Polymers, ACS Symp. Series 440*. Washington, DC: ACS.
Rabe, J. P., Swalen, J. D., Outka, D. A., Stohr, J. (1988), *Thin Solid Films 159*, 275.
Rabolt, J. F., Schlotter, N. E., Swalen J. D. (1981), *J. Phys. Chem. 85*, 4141.
Rabolt, J. F., Burns, F. C., Schlotter, N. E., Swalen, J. D. (1983), *J. Chem. Phys. 78*, 946.
Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Jones, R. A. C., Krausch, G., Klein, J., Mills, R. (1988), *Europhys. Lett. 5*, 657.
Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Zhao, X., Jones, R. A. L., Kramer, E. J. (1990), *Hyperfine Interactions 62*, 45.
Ramaker, D. E. (1991), *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 17*, 211.
Reimer, L. (1984), *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation of Microanalysis*. Berlin: Springer-Verlag.
Reiter, G., Bucbeck, C., Stamm, M. (1992), *Langmuir 8*, 1881.
Reiter, G., Huttenbach, S., Foster, M., Stamm, M. (1991), *Fresnius J. Anal. Chem. 341*, 284.
Reilley, C. N., Everhart, D. S. (1982), in: *Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*: Windawi, H., Ho, F. F. L. (Eds.) New York: Wiley.
Reneker, D. H. (1990), in: *New Characterization Techniques for Thin Polymer Films*: Tong, H. M., Nguyen, L. T. (Eds.). New York: Wiley.
Richmond, G. L., Robinson, J. M., Shannon, V. L. (1989), *Prog. Surf. Sci. 28*, 1.
Ritsko, J. J. (1979), *J. Chem. Phys. 70*, 5343.
Ritsko, J. J., Bigelow, R. W. (1978), *J. Chem. Phys. 69*, 4162.
Ritsko, J. J, Brillson, L. J., Bigelow, R. W., Fabish, T. J. (1978), *J. Chem. Phys. 69*, 3931.
Roessler, A. (1987), *Nauch. Appar. 2*, 57; *Mikrochim. Acta 2*, 79.
Rondelez, F., Aussere, D., Hervet, H. (1987), *Ann. Rev. Phys. Chem. 38*, 317.
Rothberg, L., Higashi, G. S., Allara, D. L., Garoff, S. (1987), *Chem. Phys. Lett. 133*, 67.
Rous, P. J., van Hove, M. A., Somojai, G. A. (1990), *Surf. Sci. 226*, 15.
Russell, T. P. (1990), *Mater. Sci. Rep. 5*, 171.
Russell, T. P. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 249.
Russell, T. P., Karim, A., Mansour, A., Felcher, G. P. (1988), *Macromolecules 21*, 1890.
Russell, T. P., Coulon, G., Deline, V. R., Miller, D. C. (1989), *Macromolecules 22*, 4600.
Russell, T. P., Menelle, A., Hamilton, W. A., Smith, G. S., Satija, S. K., Majkrzak, C. F. (1991), *Macromolecules 24*, 5721.
Sauer, B. B., Walsh, D. J. (1991), *Macromolecules 24*, 5948.
Salaneck, W. R. (1981), in: *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structures and Properties, ACS Sympos. Series 162*. Washington, DC: ACS.
Salaneck, W. R. (1985), *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 12*, 267.
Salaneck, W. R. (1986), in: *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2: Skotheim, T. (Ed.). New York: Marcel Dekker.
Salaneck, W. R. (1991), *Rep. Prog. Phys. 54*, 1215.
Sarid, D. (1992), *Scanning Force Microscopy, with Applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces*. New York: Oxford University Press.
Sarid, D., Elings, V. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. B9*, 431.
Schnatter, K. H., Doremus, R. H, Lanford, W. A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 102*, 11.
Schwamm, D., Kulig, J., Litt, M. H. (1991), *Chem. Mater. 3*, 616.
Scoles, G. (Ed.) (1992), *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2. New York: Oxford University Press.
Seah, M. P. (1980), *Surf. Interface Anal. 2*, 222.
Seah, M. P. (1984), *Vacuum 34*, 463.
Seah, M. P. (1986), *Vacuum 36*, 399.
Seah, M. P. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1227.
Seah, M. P., Briggs, D. (1990), in: *Practical Surface Analysis by Auger Electron and X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Briggs, D., Seah, M. P. (Eds.). New York: Wiley.
Seah, M. P., Dench, W. A. (1979), *Surf. Interface Anal. 1*, 2.
Seah, M. P., Smith, G. C. (1988), *Surf. Interface Anal. 11*, 69.
Selvam, P., Viswanathan, B., Srinvasan, V. (1990), *Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 50*, 277.
Senoh, T., Sanui, K., Ogata, N. (1990), *Chem. Lett.*, 1849.
Seul, M., Eisenberger, P., McConnell, H. M. (1983), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 80*, 5795.
Shanker, K., MacDonald, J. R. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 2984.
Shannon, C., Campion, A. (1988); *J. Phys. Chem. 92*, 1385.
Sheer, W., Allara, D. L. (1993), unpublished results
Shen, Y. R. (1984), *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley.
Shen, Y. R. (1989), *Annu. Rev. Phys. Chem. 40*, 327.
Sherwood, P. M. A. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1493.
Shull, K. R., Kramer, E. J., Hadziiounou, G., Antoietti, M., Sillesiu, H. (1988), *Macromolecules 21*, 2587.
Shull, K. R., Kramer, E. J., Hadziioannou, G., Tang, W. (1990), *Macromolecules 23*, 4780.
Shull, K. R., Dai, K. H., Kramer, E. J., Fetters, L. J., Anloietti, M., Sillecu, H. (1991 a), *Macromolecules 24*, 505.
Shull, K. R., Kramer, E. J., Bates, F. S., Rosedale, J. H. (1991 b), *Macromolecules 24*, 1383.
Skull, K. R., Winey, K. I., Thomas, E. L., Kramer, E. J. (1991 c), *Macromolecules 24*, 2748.
Siegbahn, K. (1986), *Phil. Trans. Royal Soc. Lond.*

A318, 3.
Siegbahn, K. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* *51*, 11.
Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Heden P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R. (1969), *ESCA Applied to Free Molecules.* Amsterdam: North-Holland.
Skotheim, T. A., Yang, X. Q., Chen, J., Inagaki, T., Boer, M. D., Tripathy, S., Samuelsen, L., Rubner, M. F., Hong, K., Watanabe, I., Okamoto, Y. (1989), *Thin Solid Films 178*, 233.
Smith, R., Harrison, D. E., Garrison, B. J. (1990), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 46*, 1.
Snyder, S. R., White, H. S. (1992), *Anal. Chem. 64*.
Sokolov, J., Rafailovich, M. H., Jones, R. A. L., Kramer, E. J (1989), *Appl. Phys. Lett. 62*, 280.
Sokolov, J., Rafailovich, M. H., Jones, R. A. L., Kramer, E. J (1989a), *Appl. Phys. Lett. 54*, 590.
Solomon, J. L., Madix, R. J., Stohr, J. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 8379.
Sondag, A. H. M., Raas, M. C., Touwslager, F. J. (1991), *Appl. Surface Sci. 47*, 205.
Stamm, M. (1992), in: *Advances in Polymer Science*, Vol. 100: *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*, to be published.
Stamm, M., Majkrzak, C. F. (1987), *Polymer Preprints 28*, 18.
Stamm, M., Reiter, G., Kunz, K. (1991), *Physica B 173*, 35.
Stamm, M., Huttenbach, S., Reiter, G., Springer, T. (1991 a), *Europhys. Lett. 14*, 451.
Stamm, M., Reiter, G., Kunz, K. (1991 b), *Physica B 173*, 35.
Steiner, U., Krausch, G., Schatz, G., Klein, J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1119.
Stickle, W. F., Moulder, J. F. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 1441.
Stocker, W., Bickmann, B., Lotz, B., Moller, M., Magnonov, S. N, Cantow, H. J. (1992), *Ultramicroscopy 42/44*, 1141.
Stohr, J., Outka, D. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 919.
Stole, S. M., Popenoe, D. D., Porter, M. D. (1991), *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in-situ Interface Characterization.* VCH, 339–410.
Storp, S., Holm, R. (1979), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 16*, 183.
Stranick, S. J., Weiss, P. S., Parikh, A. N., Allara, D. L. (1993), *J. Vac. Sci. Technol*, in press.
Stranick, S. J., Weiss, P. S. (1993), *Rev. Sci. Instrum.*, in press.
Strohmeier, B. R. (1991), *Appl. Surg. Sci. 47*, 225.
Strohmeier, B. R., Leger, D. E., Field, R. S., Hercules, D. M. (1985), *J. Catalysis 94*, 514.
Strong, L., Whitesides, G. M. (1988), *Langmuir 4*, 540.
Strydom, I. L., Hofmann, S. (1991), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56*, 85.
Takutaka, H., Nishimori, K., Matomura, J., Pinet, V. (1987), *Surf. Sci. 186*, 339.
Thomas, S., Sherwood, P. M. A., Lee, K. M., Shea, M. J. O. (1990), *Chem. Mater. 2*, 7.
Tidswell, I. M., Rabedeau, T. A., Pershan, P. S., Folkers, J. P., Baker, M. V., Whitesides, G. M. (1991), *Phys. Rev. B. 44*, 869.
Tillman, N., Ulman, A., Penner, T. (1989), *Langmuir 5*, 101.
Tippman–Krayer, P. T., Mohwald, H. (1991), *Langmuir 7*, 2303.
Tsai, W. H., Young, J. T., Boerio, F. J. (1991 a), *J. Adhesion. 33*, 211.
Tsai, W. H., Boerio, F. J., Clarson, S. J., Parsonage, E. E., Tirrell, M. (1991 b), *Macromolecules 24*, 2538.
Tsai, W. H., Boerio, F. J., Jackson, K. M. (1992), *Langmuir 8*, 1443.
Turner, N. H. (1988), *Anal. Chem. 69*, 377R.
Turner, N. H. (1990), *Anal. Chem. 62*, 113R.
Turner, N. H., Schreifels, J. A. (1992), *Anal. Chem. 64*, 302R.
Ulman, A. (1991), *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir–Blodgett to Self-Assembly.* New York: Academic Press.
Umemura, J., Kamata, T., Kawai, T., Takenaka, T. (1990), *J. Phys. Chem. 94*, 62.
Vargo, T. G., Gardella Jr., J. A., J. Polym. Sci. Part A (1989), *Polym. Chem. 27*, 1267.
Valenty, S. J., Chera, J. J., Smith, G. A., Katz, W., Argain, R., Bakhru, H. (1984), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22*, 3367.
van der Wel, H., Lub, J., van Velzen, P. N. T., Beninghoven, A. (1990), *Mikrochim. Acta II*, 3.
van Ooij, W. J., Michael, R. S. (1990), in: *Metallization of Polymers, ACS Sympos. Series 440.* Washington, DC: ACS.
van Ooij, W. J., Sabata, A., Appethans, A. D. (1991), *Surf. Interface Anal. 17*, 403.
Vasile, M. J., Bachman, B. J. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 2992.
Venkatesan, T., Wolf, T., Allara, D., Wilkens, B. J., Taylor, G. N. (1983), *Appl. Phys. Lett. 43*, 934.
Venkatachalam, R. S., Boerio, F. J., Roth, P. G., Tsai, W. H. (1988), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 26*, 2447.
Vilar, M. R., Schott, M., Pireaux, J. J., Gregoire, C., Caudano, R., Lapp, A., Silva, J. L., Rego, A. M. (1989), *Surf. Sci. 211/212*, 782.
Vilar, M. R., Scholt, M., Pireaux, J. J., Gregoire, C., Thiry, P. A., Caudano, R., Lapp, A., Rego, A. M., Silva, J. L. (1987), *Surf. Sci. 189/190*, 927.
Vogel, V., Shen, Y. R. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 515.
Vogel, V., Woll, C. (1988), *Thin Solid Films 159*, 429.
Wagner, C. D. (1972), *Anal. Chem. 44*, 1050.
Wagner, C. D. (1977), *Anal. Chem. 49*, 1282.
Wagner, C. D., Zatko, D. A., Ramond, R. H. (1980), *Anal. Chem. 52*, 1445.
Walczak, M. M., Chung, C., Stole, S. M., Widrig, C., Porter, M. D. (1991), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 2370.
Walls, D. J. (1991), *Appl. Spectrosc. 45*, 1193.
Wandass, J. H., Gardella Jr., J. A. (1987), *Langmuir 3*, 183.
Wandass, J. H., Gardella Jr., J. A. (1986), *Langmuir 2*, 543.
Ward, R. J., Wood, B. J. (1992), *Surf. Interface Anal.*

18, 679.
Wasserman, S. R., Whitesides, G. M., Tidswell, I. M., Ocko, B. M., Pershan, P. S., Axe, J. D. (1988), *J. Am. Chem. Soc. 111*, 5852.
Wasserman, S., Whitesides, G. M., Tidswell, I. M., Ocko, M., Pershan, P. S., Axe, J. D. (1989), *J. Am. Chem. Soc. 111*, 5882.
Watts, J. F. (1988), *Surf. Interface Anal. 12*, 497.
Whitlow, S. J., Wool, R. P. (1989), *Macromolecules 22*, 2648.
Williams, D. B. (1984), *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Mahwah, NJ: Philips Electronic Instruments.
Williams, D. E., Davis, L. E. (1977), in: *Characterization of Metal and Polymer Surfaces*, Vol. 2: *Polymer Surfaces*: Lee, L. H. (Ed.). New York: Academic Press.
Willis, R. F. (1990), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 54/55*, 445.
Winograd, N. (1993), *Anal. Chem. 65*, 622A.
Wolf, S. G., Lindau, E. M., Lahav, M., Leiserowitz, L., Deutsch, M., Kjaer, K., Als-Nielsen, J. (1988), *Thin Solid Films 159*, 29.
Woodruff, D. P., Delchar, T. A. (1986), *Modern Techniques of Surface Analysis*. New York: Cambridge University Press.
Woollam, J. A., Snyder, P. G. (1990), *Mater. Sci. Eng. B 5*, 279.
Xie, J. Z., Murarka, S. P., Guo, X. S., Lanford, W. A. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. B6*, 1756.
Xue, G., Zhang, J. F. (1991), *Appl. Spectrosc. 45*, 760.
Xue, G., Dong, J., Zhang, J. F. (1991), *Macromolecules 24*, 4195.
Yates, J. T., Madey, T. E. (Eds.) (1987), Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surface. Vol. 1: *Methods of Surface Characterization*. New York: Plenum.
Yeh, P. (1988), *Optical Waves in Layered Media*. New York: Wiley.
Zhang, Y., Levy, Y., Lougergue, J. C. (1987), *Surf. Sci. 184*, 214.
Zhang, J. Y., Shen, Y. R., Soane, D. S. (1992), *J. Appl. Phys. 71*, 2655.
Zhao, W., Zhao, X., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Mansfield, T., Stein, R. S., Composto, R. J., Kramer, E. J., Jones, R. A. L., Sansone, M., Nelson, M. (1991), *Physica B* 173, 43.
Zhao, X., Zhao, W., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Russell, T. P., Kumar, S. K., Schwarz, S. A., Wilkens, B. J. (1991 a), *Europhys. Lett. 15*, 725.
Zimba, C. G., Hallmark, V. M., Turrell, S., Swalen, J. D., Rabolt, J. F. (1990), *J. Phys. Chem. 94*, 939.

一般阅读资料

Andrade, J. (Ed.) (1985), *Surface and Interface Aspects of Biomedical Polymers*. New York: Plenum press.
Bird, J. R., Williams, J. S. (Eds.) (1989), *Ion Beams for Materials Analysis*. New York: Academic Press.
Brewis, D. M. (1982), *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals*. New York: Macmillan.
Brewis, D. M., Briggs, D. (1985), *Industrial Adhesion Problems*. New York: John Wiley.
Briggs, D., Seah, M. P. (Eds.) (1991), *Practicel Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd Ed. New York: John Wiley.
Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M. A. (1978), *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press.
Feldman, L., Mayer, J. W. (1986), *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Amsterdam: North Holland.
Howie, A., Vuldre, U. (Eds.) (1988), *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods*. New York: Plenum Press.
Ibach, H., Mills, D. L. (1982), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York: Academic Press.
Neagle, W., Randell, D. R. (Eds.) (1990), *Surface Analysis Techniques and Applications*. London: Royal Society of Chemistry.
Nefedov, V. D. (1988), *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*. Utrecht, The Netherlands: VSP.
Riviere, J. C. (1990), *Surface Analysis Techniques*. New York: Oxford University Press.
Tong, H. M., Nguyen, U. T. (Eds.) (1990), *New Characterization Techniques for Thin Polymer Films*, New York: John Wiley.
Windami, H., Ho, F. F. L. (Eds.) (1982), *Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*. New York: John Wiley.
Woodruff, D. P., Delchar, T. A. (1989), *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge: University Press.
Wu, S. H. (1982), *Polymer Interfaces and Adhesion*. New York: Marcel Dekker.

索　引

Abrikosov flux lattice	Abrikosov 磁通点阵,94
absorption	吸收
—microprobe analysis	—显微探针分析,395 f. 405 f
—neutrons	—中子,572
—surface probes	—表面探针,664
accelerator mass-spectrometry (AMS)	加速器质谱仪(AMS),504 f
accuracy	准确度
—acoustic microscopy	—声显微术,255
—atom probe microanalysis	—原子探针微分析,528
acoustic microscopy, quantitative	声显微术,定量,241—279
ad-dimer formation	吸附二聚物形成,53
adhesion measurements	粘附力测量,123
adlayers, metallic growth	金属吸附层的生长,74
adsorbate-induced reconstruction, metal surfaces	吸附质诱导的金属表面重构,70
adsorbates, scanning tunneling microscopy	吸附质,扫描隧道显微术,96 ff
adsorption dynamics, biological molecules	生物分子的吸附动力学,129
aerosol analysis, atmosphere	浮游尘分析,大气,467
affinity, standard anelastic solid	亲和力,标准滞弹性固体,169
Ag-Cd-Cu-Zn system, phase composition	Ag-Cd-Cu-Zn 系,相成分,293
see also: silver	参看:银
Al-Cu binary phase diagram	Al-Cu 二元相图,293
Al-Si alloys, silicon lamellae	Al-Si 合金,硅片层,310
Al/SiC composites, residual stress	Al/SiC 复合材料,残余应力,608
Al-Zn alloys, small-angle scattering	Al-Zn 合金,小角散射,649
Al-Zn-Ag ternary alloys, partial structure factors	Al-Zn-Ag 三元合金,偏结构因素,650
Al_2O_3, X-ray scattering	Al_2O_3,X 射线散射,623
alkali metal-semiconductor interfaces	碱金属-半导体界面,52
alkali metals, graphite intercalation compounds	碱金属,石墨夹层化合物,82
alkanethiolate, infrared spectrometry	烷烃硫基醇盐,红外光谱,690
alkyl mercaptan, adsorbates, low energy electron diffraction	烷基硫醇,吸附质,低能电子衍射,721
alkylsiloxane monolayers. X-ray reflectivity	硅氧烷单层,X 射线反射率,680
Alnico	铁镍铝钴合金
—atom probe mass spectrum	—原子探针质谱,527
—atom probe techniques	—原子探针技术,541
—element distribution	—元素分布,536
α-quartz, thermal expansion	α 石英,热膨胀,573
alumina, stress fields	氧化铝,应力场,262
alumina matrix, fine-grained	氧化铝基体,细晶,296
aluminum	铝

—Auger spectrum —俄歇谱,225
—Mg K radiation —Mg K 辐射,403
—proton-induced X-ray emission analysis sample preparation —质子 X 射线荧光分析样品制备,466
—X-ray production —X 射线产生,363
aluminum alloys 铝合金
—crack depth measurements —裂纹深度测量,274
—silicon particle distribution —硅粒子分布,314
—spray formed,fracture —喷射形成的断口,234
aluminum deposition,polyimide 铝沉积,聚酰亚胺,708
aluminum interconnections,large scale integration devices 铝相互连结,大规模集成器件,202
aluminum layers 铝层,53
aluminum oxide,atomic force microscopy 铝的氧化物,原子力显微术,124
aluminum oxide surfaces,polymer adsorption 铝氧化物表面,聚合物吸附,717
aluminum-polyimide interface,X-ray photoelectron spectroscopy 铝-聚酰亚胺界面,X 射线光电谱术,703
aluminum-polymer interface studies 铝-聚合物界面研究,715
aluminum-polypropylene structures,interface analysis 铝-聚丙烯结构,界面分析,712
aluminum surfaces,scanning tunneling microscopy 铝表面,扫描隧道显微术,66
ammonia adsorption,semiconductor surfaces 氨的吸附,半导体表面,98
amorphous silica,small-angle scattering 非晶态氧化硅,小角散射,616
amorphous silicon,solid phase epitaxial regrowth 非晶硅,固相外延再生长,491
amplifiers,solid-state detectors 放大器,固态探测器,375
analog-to-digital converter (ADC) 模-数转换(ADC),377
analyzers 分析器
—Auger microscopes —俄歇显微镜,228
—single-channel —单通道,370
anelastic solid,standard 标准滞弹性固体,169f
angle-dependent X-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) 与角度相关的 X 射线光电谱术(ADXPS),702
angle-resolved Rayleigh wave measurements 角分辨瑞利波测量,259
angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) 角分辨 X 射线光电谱术(ARXPS),702
angular resolution, acoustic microscopy 角分辨率,声显微术,260
anisotropic islands, silicon surfaces 各向异性岛,硅表面,49
anisotropy, acoustic microscopy 各向异性,声显微术,257 ff
annealed surfaces, atomic force microscopy 退火表面,原子力显微术,11
anomalous X-ray scattering 异常 X 射线散射,626
antiferromagnetic materials, neutron scattering 反铁磁性材料,中子散射,578
antimony layers,GaAs surfaces 锑层,GaAs 表面,59
antiphase boundaries (APB), field-ion microscopy 反相界面(APB),场离子显微术,522
antivibration systems, scanning tunneling microscopy 抗振系统,扫描隧道显微术,39
applications 应用
—accelerator mass-spectrometry —加速器质谱仪,506

—acoustic microscopy —声显微术,245
—atom probe analysis —原子探针分析,540 ff
—electron microprobe analysis —电子探针微分析,418
—metrological,scanning tunneling microscopy —计量学的,扫描隧道显微术,115
—microprobe analysis —微探针分析,503
—neutron diffraction —中子衍射,597 ff
—proton-induced X-ray emission analysis —质子 X 射线荧光分析,467 f
—scanning Auger microscopy —扫描俄歇显微术,232 ff
—small-angle scattering —小角散射,646 ff
archaeological samples,X-ray emission analysis 考古学样品,X 射线分析,458
area fraction 面积分数,292
—completely random surfaces —完全任意表面,326
—projected images —投影像,328
aromatic rings,ion bombardment 芳香烃环,离子轰击,699
arsenic atoms, silicon implanted 砷原子,注入硅,484
arsenic passivated surfaces,scanning tunneling microscopy 砷钝化表面,扫描隧道显微术,141
atactic poly(methyl methacrylate) 无规立构聚异丁烯酸甲酯,732
atmosphere aerosol analysis 大气中浮游尘分析,467
atom-energy dispersive elastic recoil detection 原子能量色散弹性反冲探测,476
atom probe analysis 原子探针分析,513—559
atom probe microanalysis 原子探针微分析,523 ff
atom scattering, organic surfaces 原子散射,有机表面,672,739
atom transfer, atomic force microscopy 原子迁移,原子力显微术,138
atomic force imaging 原子力成像,123
atomic force microscopy (AFM) 原子力显微术(AFM),118 ff
—nanoscale surface modification —纳米尺度表面改性,142
—organic surfaces —有机物表面,672,718 f
—surface structures —表面结构,7
atomic number correction, microprobe analysis 原子序数修正,微探针分析,390,395 f
atomic structure,surfaces 原子结构,表面,6
atomic switches 原子开关,143
ATP synthase,scanning tunneling microscopy ATP 合酶,扫描隧道显微术,114
attenuation 衰减
—acoustic microscopy —声显微术,269
—Rayleigh waves —瑞利波,253
Au see:gold 金,参见:gold
Auger electron production 俄歇电子产生,359
Auger electron spectroscopy (AES),organic surfaces 俄歇电子光谱术(AES),有机物表面,671,711
Auger microscopy,scanning 扫描俄歇显微术,219—239
autocorrelation function 自相关函数,618
—composition profile —成分剖析,532
automatic image analysis 自动图像分析,332
averaging,microstructure description 平均,显微组织描述,290
axial channeling,strain analysis 轴向沟道效应,应变分析,492

English	中文
background	背景
—Auger spectrum	—俄歇谱,225
—bremsstrahlung	—轫致辐射,459
—microprobe analysis	—微探针分析,392 f
—Raman spectroscopy	—拉曼(Raman)光谱,684
—Rietveld refinement	—Rietveld 精化法,586
—small-angle scattering experiments	—小角散射实验,642
backscattered ions,surface analysis techniques	背散射离子,表面分析技术,724
backscattering reference,proton-induced X-ray emission analysis	背散射基准,质子 X 射线荧光分析,465
bacteriophage DNA	细菌病毒 DNA,112
ballistic electron emission microscopy (BEEM)	弹道电子发射显微术(BEEM),29,61
band gap, silicon surfaces	能量间隙,硅表面,24
barn	靶(核子有效截面单位$=10^{-24}cm^2$),575
barrier height,electron tunneling	势垒高度,电子隧道效应,19
Be-Al alloys,physical properties	Be-Al 合金,物理性能,338
Beer's law	Beer 定律,365
benzyl mercaptan, low energy electron diffraction	苯硫醇,低能电子衍射,721
Bethe-Bloch formula	Bethe-Bloch 公式,432
Bethe retardation law	Bethe 减速定律,363
Bi-Sr-Ca-Cu-O system, mechanical spectroscopy	Bi-Sr-Ca-Cu-O 系统,机械谱学,195
binary alloys,phase separation	二元合金,相析出,648 f
binary calibration curves, microprobe analysis	二元系校正曲线,微探针分析,394
binary image processing	二元图像处理,335
binary systems,microprobe analysis	二元系,微探针分析,388
biological applications, nuclear microprobe	生物学应用,核微探针,503
biological molecules	生物分子,128,632,652
biological samples,proton-induced X-ray emission analysis	生物样品,质子 X 射线荧光分析,467
biological structures,fractal analysis	生物组织,分形分析,319
biological systems,scanning tunneling microscopy	生物系统,扫描隧道显微术,111 f
bismuth films,atomic force microscopy	铋膜,原子力显微术,126
bismuth germanate (BGO) detector	铋锗(BGO)探测器,454
Bloch line, magnetic force images	Bloch 线,磁力像,136
block copolymers,segregation	嵌段共聚物,偏析,728
blocking,ion channeling techniques	阻止,离子沟道效应技术,495
blue bronzes,charge density wave behavior	蓝青铜,电荷密度波状态,90
BN films,scanning tunneling microscopy	BN 膜,扫描隧道显微术,37
body-centered cubic metals,dislocations	体心立方金属,位错,203 f
boron	硼
-neutron absorption	—中子吸收,572
—subsurface layer	—次表面层,100
boron analysis,solid samples	硼分析,固体样品,451
boundary-related effects,mechanical spectroscopy	和边界有关的效应,机械谱学,184
$Br_2Sr_2CaCu_2O_x$,scanning tunneling microscopy	$Ba_2Sr_2CaCu_2O_x$,扫描隧道显微术,93
Bragg intensity,Rietveld refinement	布拉格强度,Rietveld 精化法,586
Bragg reflection,neutron diffraction measurements	布拉格反射,中子衍射测量,596

Bragg's law 布拉格定律,366,432,587
brain vasculature, fractal analysis 脑血管组织,分形分析,319
Breit-Wigner formula. neutron scattering Breit-Wigner 公式,中子散射,575
bremsstrahlung 韧致辐射,361
bremsstrahlung background, external beam proton-induced X-ray emission analysis 韧致辐射背景,外来束质子 X 射线荧光分析,459
brightness, scanning Auger microscopy 亮度,扫描俄歇显微术,228
buried interfaces spectroscopy 隐蔽界面谱,60 f

C-H stretching modes, infrared spectrometry C—H 伸展模,红外光谱,691
cadmium, neutron absorption 镉,中子吸收,572
cadmium arachidate films, surface imaging 二十烷酸镉膜,表面成像,12
CaF_2 films, semiconductor surfaces. CaF_2 膜,半导体表面,104
Cagliotti coefficients Cagliotti 系数,580
calcium, electron tunneling 钙,电子隧道效应,21
calf thymus DNA 小牛胸腺 DNA,112
calibration 校准
—mechanical spectrometers —机械谱仪,174
—microprobe analysis —微探针分析,394
—proton-induced X-ray emission analysis —质子 X 射线荧光分析,462
—small-angle scattering —小角散射,641
calibration curves 校准曲线
—electron microprobe analysis —电子探针微分析,411
—microprobe analysis —微探针分析,389
cantilevers, atomic force microscopy 悬臂,原子力显微术,120
carbon 碳
—electron microprobe analysis, calibration curves —电子探针微分析,校准曲线,411
—interstitial sites —间隙位置,485
—proton-induced X-ray emission analysis sample preparation —质子 X 射线荧光分析样品制备,466
carbon contamination reduction, electron microprobe analysis 降低碳污染,电子探针微分析,409
carbon interstitials 碳间隙原子
—iron —铁,206
—Snoek peak —Snoek 峰,176
carbon segregation, dislocations 碳偏析,位错,549
$CaSO_4$ hemihydrate $CaSO_4$ 半水化合物,599
cast alloys, dendritic sections 铸造合金,枝晶截面,318
cast iron, high damping phenomena 铸铁,高阻尼现象,211
Castaing's first approximation Castaing 的一级近似,397
castings, residual stress measurements 铸造,残余应力测量,596
cathodoluminescence 阴极荧光,357
cation distribution, neutron diffraction measurements 阳离子分布,中子衍射测量,602
cepstral analysis 倒谱分析,269
ceramic superconductors, mechanical spectroscopy 陶瓷超导体,机械谱学,189,192

cesium, semiconductor surfaces	铯,半导体表面,52,141
chain conformation, polymers, small-angle scattering	链状构型,聚合物,小角散射,646 f
chalcopyrite, neutron diffraction measurements	黄铜矿(检波器用晶体),中子衍射测量,602
channel-plate detectors, atom probe	通道板检测器,原子探针,525 f, 534
channel structures, scanning tunneling microscopy	沟道结构,扫描隧道显微术,117
channeling, axial, strain analysis	轴向沟道效应的应变分析,492
channeling-blocking method	沟道效应阻塞效应方法,496
channeling contrast microscopy (CCM)	沟道效应相衬显微术(CCM),501
channeling effect	沟道效应,479
channeling scanning transmission ion microscopy (CSTIM)	沟道效应扫描透射离子显微术(CSTIM),501
channeling techniques, radioactive	沟道效应技术,放射性,487
channeltrons, atom probe	隧道组件,原子探针,525
characteristic lines, X-ray emission	特征线,X 射线发射,359 f
characterization techniques, surfaces	表征技术,表面,667 ff
charge density wave systems	电荷密度波系统,86 f
charge force microscopy	电荷力显微术,134
charged particle detection, nuclear reaction analysis	带电粒子检测,核反应分析,447 f
charging problem, high resolution electron energy loss spectroscopy	荷电问题,高分辨电子能量损失谱术,714
chemical bonding effects, electron microprobe analysis	化学键效应,电子探针微分析,409
chemical etching, microstructure	化学侵蚀,显微组织,331
chemical microanalysis	化学微分析,356
chemical potential microscopy, scanning	化学势显微术,扫描,147
chemical shifts, organic materials	化学漂移,有机物,698
chemical state information, Auger electron spectroscopy	化学价态信息,俄歇电子能谱学,225
chemical structure, valence band X-ray photoelectron spectroscopy	化学结构,价带 X 射线光电子谱,705
chlorine ion beam, forward recoil spectroscopy	氯离子束,向前反冲光谱,727
chlorine ions, elastic recoil detection	氯离子,弹性反冲检测,474
chloroplast, scanning tunneling microscopy studies	叶绿体,扫描隧道显微术研究,111
chord length	弦长,623
Chromindur, spinodal decomposition	Chromindur,调幅分解,544
chromium K series, background subtraction	Cr 的 K 系,背景扣除,392
see also: Cr	参见:Cr
chromophores	生色团
—anisotropic, orientation determination	—各向异性,取向确定,686
—organic, fluorescence characteristics	—有机物,荧光特性,688
Clausius-Clapeyron equation	Clausius-Clapeyron 方程式,185
close-packed metal surfaces, scanning tunneling microscopy	密排金属表面,扫描隧道显微术,66
CO-Pt system adsorbate-induced reconstructions	CO-Pt 系统,吸附质诱导的重构,71
coarsening processes, quantitative analysis	粗化过程,定量分析,295
coating technology, scanning Auger microscopy	涂层工艺,扫描俄歇显微术,236
coatings	涂层

—acoustic microscopy	—声显微术,265 f
—scanning tunneling microscopy studies	—扫描隧道显微术研究,111
coaxial light microscope	同轴光学显微镜,390
cobalt,neutron diffraction measurements	钴,中子衍射测量,601
coercivity,magnetic binder phase	矫顽磁力,磁胶合相,296
coherent scattering	相干散射,617,630
cold neutrons,small-angle neutron scattering	冷中子,中子小角散射,636
collimators,proton-induced X-ray emission analysis	准直器,质子 X 射线荧光分析,458
collision-ejection processes	碰撞-发射过程,665
Collodion, proton-induced X-ray emission analysis sample preparation	Collodion,质子 X 射线荧光分析样品制备,466
colloidal particles, small-angle neutron scattering	胶体粒子,小角中子散射,650
commensurate charge density wave structures	有公度的电荷密度波结构,88
complexity index	复杂性指数,338
compliance determinations, mechanical spectroscopy	柔度测定,机械谱学,168,170
compliance tensor	柔性张量,594
composite materials,mechanical spectroscopy	复合材料,机械谱学,184,200,206
composition determination	成分测定
—atom probe	—原子探针,528
—ion beam analysis techniques	—离子束分析技术,435
—polymer surfaces	—聚合物表面,713
composition profiles	成分分布图
—Fe-Cr metallic multilayers	—Fe-Cr 多层金属,555
—statistical analysis	—统计分析,531 f
compositions	成分
—chemical,polymer surfaces	—化学的,聚合物表面,734
—random polymers	—无序聚合物,736
Compton scattering	康普顿散射,618
concentric hemispherical analyzer (CHA), Auger microscopes	同心半球分析器(CHA),俄歇显微镜,228
conducting polymers,valence band X-ray photo-electron spectroscopy	导电聚合物,价带 X 射线光电谱术,707
connectivity,microstructure	连通性,显微组织,306
constant current mode, scanning tunneling microscopy	恒电流模式,扫描隧道显微术,8,41
constant height mode, scanning tunneling microscopy	恒高度模式,扫描隧道显微术,8, 41
constant wavelength(CW)neutron data	恒定波长中子数据,587
constant wavelength(CW)neutron sources	恒定波长中子源,579
constant wavelength(CW)powder diffractometers	恒定波长粉末衍射仪,596
contact imaging,atomic force microscopy	接触成像,原子力显微术,118
contiguity	邻接,304
continuum radiation,X-ray	连续辐射,X 射线,361 f
contrast	衬度
—quantitative image analysis	—定量图像分析,331
—small-angle scattering	—小角散射,626 ff
copolymers, segregation	共聚物,偏聚,728
copper	铜

—Auger transitions	—俄歇跃迁,222
—coating	—涂层,265
copper oxidation states	铜氧化态,699
copper powders, topological properties	铜粉末,拓扑性质,308
see also: Cu	参见:Cu
copper spectrum, background subtraction	Cu 的谱线,背景扣除,393
copper substrates, surface-enhanced Raman spectroscopy	铜基底,表面增强拉曼光谱术,685
copper surfaces, scanning tunneling microscopy	铜表面,扫描隧道显微术,69
core-level electrons, photoionization	芯部能级电子,光致电离,697
correction algorithm, scanning Auger microscopy images	修正算法,扫描俄歇显微像,229
correction factors, electron microprobe analysis	修正因子,电子探针微分析,395
correlation function	相关函数,620
correlation length	相关长度,623
corrosion science, scanning Auger microscopy	腐蚀科学,扫描俄歇显微术,233
corrugation, graphite	起伏,石墨,81
corrugation amplitude	起伏幅度,38
Couette cells	Couette 小室,651
Coulomb barrier	库仑势垒,443
count rate capabilities, X-ray spectrometers	计数率极限,X 光谱仪,385
counter window materials, transmission	计数器窗口材料,透过率,406
counting statistics, X-ray microanalysis	计算统计学,X 射线微分析,411 ff
covariance analysis, microstructure	协方差分析,显微组织,315
Cr-GaP interfaces	Cr-GaP 界面,62
crack depth, time-resolved acoustic microscopy	裂纹深度,时间分辨声显微术,271 ff
cracking, segregation, scanning Auger microscopy	裂纹,偏析,扫描俄歇显微术,233
critical angle, ion channeling analysis	临界角,离子沟道效应分析,481
critical distance, field ionization	临界距离,场电离,518
cross sections	截面
—neutron scattering	—中子散射,574
—nuclear reactions	—核反应,445
crystal diffraction spectrometers (CDS)	晶体衍射谱仪(CDS),356,366,383
—absorption effects	—吸收效应,406
—background fitting	—背景拟合,392
crystalline alkanes, ultrathin films	晶态烷烃,超薄膜,722
crystalline gold films, scanning tunneling microscopy	晶态金膜,扫描隧道显微术,719
crystalline ordering, polymer surfaces	晶态有序化,聚合物表面,720
crystals, molecular, scanning tunneling microscopy	晶体,分子,扫描隧道显微术,96
Cu-Co alloys, atom probe analysis	Cu-Co 合金,原子探针分析,547
Cu-Nb alloys, strength	Cu-Nb 合金,强度,259
Cu-Ni-Sn alloys, fracture surface	Cu-Ni-Sn 合金断口,336
Cu-Ti alloys, small-angle X-ray scattering	Cu-Ti 合金,小角 X 射线散射,629
Cu-Ti-polyimide structures, interface analysis	Cu-Ti 聚亚酰胺结构,界面分析,712
Cu-Zn-Al, thermoelastic martensitic transformation	Cu-Zn-Al 热弹性马氏体转变,187
$CuFeS_2$, neutron diffraction measurements	$CuFeS_2$,中子衍射测量,602
current imaging tunneling spectroscopy (CITS)	电流成像隧道显微术(CITS),25

English	中文
curvature, microstructure characterization	曲率,显微组织表征,298
cylindrical mirror analyzer (CMA), Auger microscopes	筒镜分析器(CMA),俄歇显微镜,228
D-RHO, neutron scattering techniques	D-RHO,中子散射技术,597
D-ZK-5, neutron scattering techniques	D-ZK-5,中子散射技术,597
D1a powder diffractometers	D1a 粉末衍射仪,582
damping effects, dislocations	阻尼效应,位错,177
damping spectra	阻尼谱,211
damping systems, scanning tunneling microscopy	阻尼系统,扫描隧道显微术,40
dark field illumination, microstructure imaging	暗场照明,显微组织成像,331
data processing, scanning Auger microscopy	数据处理,扫描俄歇显微术,232
de Broglie equation	de Broglie(德布罗意)方程,565
dead time correction, microprobe analysis	死时间修正,微探针分析,376,391
Debye factor	德拜因子,576
Debye scattering equation	德拜散射方程,586
defect effects, commensurate charge density wave phase	缺陷效应,有公度的电荷密度波相,88
defect-related properties, thin films	和缺陷有关的性能,薄膜,201
defect reorientation, mechanical spectroscopy	缺陷再取向,机械谱学,174
defect structures	缺陷结构
—electronic states	—电子态,56
—silicon	—硅,44
defects	缺陷
—crystalline materials	—晶体材料,287
—radioactive channeling techniques	—放射性沟道效应技术,488
defocus, acoustic microscopy	散焦,声显微术,253
delamination, acoustic images	分层,声像,246
Delorme model	Delorme 模型,185
dendritic sections. mathematical morphology	枝晶截面,数学形态学,318
density, average	密度平均,616
density measurements, acoustic microscopy	密度测量,声显微术,268
density of states effects, electron tunneling	态密度效应,电子隧道效应,21
depinning mechanisms, thermally activated	热激活的脱钉机制,198
depth distribution, X-rays	X 射线深度分布,365 f
depth profile analyses, secondary ion mass spectrometry	深度成分分布分析,二次离子质谱,735
depth profiling	深度-成分分布图,663
—atom probe	—原子探针,527
—atomic plane	—原子面,529
—Auger analysis	—俄歇分析,712
—dynamic	—动态,741 f
—elastic recoil detection (ERD)	—弹性反冲探测(ERD),470
—energy spectrum analysis	—能量波谱分析,450 f
—optical fluorescence techniques	—光学荧光技术,688
—resonance nuclear reaction analysis	—谐振核反应分析,455
depth profiling techniques, forward recoil spectroscopy	深度成分曲线分析技术,向前反冲光谱,727
depth resolution	深度分辨率
—Auger electron spectroscopy	—俄歇电子能谱学,226

—forward recoil spectroscopy —向前反冲光谱,727
—nuclear reaction analysis —核反应分析,731
desorption 脱附
—local electron-stimulated —局部电子激发的,141
—surface probes —表面探针,664
detector-reponse correction,small-angle scattering 探测器-特性曲线校正,小角散射,642
detectors 探测器
—atom probe —原子探针,525
—channel-plate —通道板,534
—imaging atom probe —成像原子探针,534
—resonance nuclear reaction analysis —谐振核反应分析,454
—SAXS spectrometers —X 射线小角散射谱仪,636
—scintillation —闪烁,453
—solid-state —固态,374 f
—X-ray —X 射线,372,383,459
deterioration,aluminum interconnections 恶化,铝相互连接,202
deuterated materials, neutron scattering techniques 氘化材料,中子散射技术,598
deuterated monomers 氘化单体,647
deuterated polystyrene,depth profile 氘气聚苯乙烯,深度浓度分析,730
deuteration,nuclear reflectivity 氘化,核反射能力,740
deuterium 氘
—coherent scattering 相干散射,630
—forward recoil spectroscopy 向前反冲光谱,726
diblock copolymers,segregation 二嵌段共聚物,偏聚,741
dielectric function, frequency-dependent 介电函数,频率相关,673
diffraction, surface probes 衍射,表面探针,665
diffractometers, small-angle neutron scattering 衍射仪,小角中子散射,637
diffusion 扩散
—interstitial solute —间隙溶质原子,201
—metal atoms —金属原子,67
—metal-polymer interfaces —金属-聚合物界面,725
—polymers —聚合物,728
see also:interdiffusion 参见:互扩散
diffusion coefficient, silicon 扩散系数,硅,49
diffusivity,kinks,mechanical spectroscopy 扩散系数,弯结,机械谱学,181
digital filtering, background subtraction 数字滤波,背景扣除,393
dihedral lines 二面交线,296
dilation, mathematical morphology 膨胀,数学形态学,317
dimer-adatom-stacking (DAS) model 二聚物-吸附原子-堆垛层错(DAS)模型,26,43
dimers, silicon surfaces 二聚物,硅表面,47
direct interface techniques 直接界面技术,741
discontinuities,superconducting phase transitions 不连续性,超导相变,193
disector 分割因子,307
dislocation density, titanium alloys 位错密度,钛合金,329
dislocation-induced damping, high damping materials 位错诱导阻尼,高阻尼材料,210 f
dislocation lines 位错线,296

dislocation-related effects. mechanical spectroscopy 和位错有关的效应,机械谱学,177
dislocation resonance, mechanical spectroscopy 位错共振,机械谱学,178
dislocations 位错
—field-ion microscopy —场离子显微术,521
—ion beam channeling studies —离子束沟道效应研究,489
—mechanical spectroscopy —机械谱学,176
disperseness, microstructural components 分散度,显微组织组元,294
displaced host atoms, ion beam channeling studies 移动主原子,离子束沟道效应研究,489
DMPE layers, atomic force microscopy DMPE 层,原子力显微术,128
DNA, scanning tunneling microscopy studies DNA,扫描隧道显微术研究,111
double-crystal neutron diffractometers 双晶中子衍射仪,638
double-helix structure, DNA 双螺旋结构,DNA,112
draw ratio, Cu-Nb alloys 延伸率,Cu-Nb 合金,259
duplex stainless steel, atom probe analysis 双相不锈钢,原子探针分析,532,539
duraluminum 杜拉铝,硬铝,253
dynamic depth profiling 动态深度成分分布测量定,741 f
dynamic secondary ion mass spectrometry (DSIMS) 动态二次离子质谱,734 f
—organic surfaces —有机物表面,672

eddy-current damping system, scanning tunneling microscopy 涡流阻尼系统,扫描隧道显微术,40
Einstein equation 爱因斯坦方程,697
elastic modulus, beryllium-aluminum alloys 弹性模量,铍-铝合金,338
elastic properties, superconducting phase transitions 弹性性能,超导相变,193
elastic recoil coincidence spectrometry (ERCS) 弹性反冲重合谱仪(ERCS),477
elastic recoil detection (ERD) 弹性反冲探测(ERD),469 ff
elastic scattering 弹性散射
—organic surfaces —有机表面,726 f
—surface probes —表面探针,664
elastic strain 弹性应变,594
elasticity modulus, composites 弹性模量,复合材料,207
electrochemical etching, microstructure 电化学浸蚀,显微组织,331
electrochemistry, liquid-solid interfaces 电化学,液-固界面,108 f
electro-crystallization, gold 电致晶化,金,109
electrode surface analysis, external reflection, IRS 电极表面分析,外部折射,IRS,693
electrodeposition, silver-graphite system 电解淀积,银-石墨系,108
electron energy loss spectroscopy (EELS) 电子能损谱,712
—organic surfaces —有机表面,671
electron flood guns 电子流枪,703,714
electron-hole pair formation 电子-空穴对形成,373
electron localization 电子局域化,56 f
electron microprobe analysis 电子探针微分析,351—421
electron-phonon interactions, mechanical spectroscopy 电子-声子交互作用,机械谱学,199
electron source, scanning Auger microscopy 电子源,扫描俄歇显微术,227
electron spectroscopy, Auger (AES) 电子能谱学,俄歇电子能谱(AES),221 ff
electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) 化学分析电子光谱(ESCA),698
electron tunneling, scanning tunneling microscopy 电子隧道,扫描隧道显微术,13,17f,718

electron tunneling spectroscopy, inelastic 电子隧道光谱,非弹性,716 f
electronic configuration 电子配置,360
electronic effects, atomic resolution imaging 电子效应,原子分辨成像,67
electronic states, surfaces 电子态,表面,27
electronic structures, imaging 电子结构,成像,8
electronics, solid-state detectors 电子学的,固态探测器,374 f
electrons in-electrons out techniques 电子入射-出射技术,709 f
electrostatic forces, atomic force microscopy 静电力,原子力显微术,134
element identification, ion beam analysis techniques 元素辨别,离子束分析技术,433
elemental mapping, position-sensitive atom probe 元素分布图,位置灵敏原子探针,535
ellipsoidal-mirror small-angle neutron scattering cameras 椭圆镜小角中子散射仪,638
ellipsometry 椭圆对称
—infrared spectroscopic —红外光谱,695
—spectroscopic —光谱(学)的,680 f
embrittlement, scanning Auger microscopy 脆变,扫描俄歇显微术,233
emission, surface probes 发射,表面探针,664
emission spectroscopy, infrared spectra, surface films 发射光谱,红外光谱,表面膜,694
energy compensation, atom probe 能量补偿,原子探针,525
energy-dispersive spectrometers (EDS) 能谱仪(EDS),356,372,383
—absorption effects —吸收效应,406
—background fitting —背景拟合,392
energy loss, Rutherford backscattering spectrometry 能量损失,Rutherford 背散射谱仪,432
energy resolution, solid-state spectrometers 能量分辨率,固态谱仪,373
energy spectrum analysis, depth profiling 能量波谱分析,深度剖面测定,450 f
enzymes, scanning tunneling microscopy studies 酶,扫描隧道显微术研究,111
epitaxial growth, silicon 外延生长,硅,49
epitaxial layers, defects 外延层,缺陷,56 f
epitaxial regrowth, ion channeling techniques 外延再生长,离子沟道效应技术,491
equivalent core model, Auger electron spectroscopy 等价内层结构模型,俄歇电子能谱学,223
erosion, mathematical morphology 腐蚀,数学形态学,317
escape peaks 逃逸峰,370,381
etching lines, GaAs 刻蚀线,GaAs,142
etching processes, silicon surfaces 刻蚀加工,硅表面,103
ethylene adsorption, platinum surfaces 乙烯吸附,铂表面,107
evanescent field, photon scanning tunneling microscope 渐消场,光子扫描隧道显微镜,145
evanescent waves 损耗波,675,688
evaporation fields, metallic elements 蒸发场,金属元素,520
experimental setups 实验装置
—elastic recoil detection (ERD) —弹性反冲探测(ERD),472
—nuclear microprobe —核微探针,501
—nuclear reaction analysis —核反应分析,448
—proton-induced X-ray emission analysis —质子 X 射线荧光分析,458
—resonance reaction analysis —谐振反应分析,454
—Rutherford backscattering analysis —Rutherford 背散射分析,430
experimental techniques 实验技术
—image analysis —图像分析,330 ff

—mechanical spectroscopy —机械谱学,167 f
—microprobe analysis —微探针分析,389 f
—small-angle scattering —小角散射,633 ff
extended X-ray absorption fine structure, Auger spectrum 广延X射线吸收精细结构,俄歇能谱,237
external beam proton-induced X-ray analysis 外来束质子X射线荧光分析,459,469
external nuclear reaction analysis (X-NRA), polymers 外部核反应分析,聚合物,731
external reflection, infrared spectrometry 外部反射,红外光谱术,689,690
external standards, proton-induced X-ray emission analysis 外标,质子X射线荧光分析,464
extinction effects, neutron powder diffraction data 消光效应,中子粉末衍射数据,591

Fano factor Fano因子,373
fast atom bombardment spectrometry (FABS) 快原子轰击光谱术(FABS),734 f
—organic surfaces —有机物表面,672
Fe-Co alloys, ordering Fe-Co合金,有序化,543
Fe-Cr metallic multilayers, composition depth profile Fe-Cr多层金属,成分深度剖析,555
Fe-Cr system Fe-Cr系统
—calibration curves —校准曲线,389
—phase decomposition —相分解,544
—spinodally decomposed —调幅分解,539
Fe-Cu system, position-sensitive atom probe analysis Fe-Cu系,位置灵敏原子探针分析,537
Fe-Si alloys, recrystallization Fe-Si合金,再结晶,341
Fe_2O_3, neutron diffraction measurements Fe_2O_3,中子衍射测量,601
FeO, neutron diffraction measurements FeO,中子衍射测量,601
see also: iron 参见:铁
Fermi-energy pinning 费米能钉扎,58 f
Fermi surface instabilities 费米表面不稳定性,86
Fermi surface structures, graphite 费米表面结构,石墨,23,80
Ferret diameter Ferret直径,328
ferrite phase, duplex, stainless steel 铁素体相,双相不锈钢,532
ferromagnetic materials 铁磁材料
—damping phenomena —阻尼现象,212
—neutron diffraction measurements —中子衍射测量,601
—neutron scattering —中子散射,578
fiber-reinforced composites 纤维增强复合材料
—mechanical spectroscopy —机械谱学,208
—Young's modulus —杨氏模量,207
field evaporation 场蒸发,520,528,533
field evaporation processes, atom cluster deposition 场蒸发过程,原子簇(团)沉积,138
field ion microscope, resolution 场离子显微镜,分辨率,7
field ion microscopy 场离子显微术,513—559
field ionization 场电离,518
filament cross-over 十字叉丝,356
film thickness measurements 薄膜厚度测量,434
films 薄膜
—analysis techniques —分析技术,667
—atomic force microscopy —原子力显微术,126

—electron microprobe analysis	—电子探针微分析,415
—gold	—金,116,265,415
—Langmuir-Blodgett see:Langmuir-Blodgett films	—Langmuir-Blodgett 参见 Langmuir-Blodgett 膜
—nuclear reaction analysis	—核反应分析,448
—polymer	—聚合物,12,681
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,37
—surface imaging	—表面成像,12
—thin,mechanical spectroscopy	—薄膜,机械谱学,199 f
see also:thin films	参见:薄膜
fingerprinting,image analysis	指纹法,图像分析,288
first monolayer analysis	第一单层分析,732
first-order phase transitions,mechanical spectroscopy	一级相变,机械谱学,184
fission reactors,neutron sources	裂变反应堆,中子源,566
flatness descriptors,partially oriented surfaces	平面度描述量,部分取向表面,326
fluids,acoustic microscopy	液体,声显微术,244
fluorescence background emission,Raman spectroscopy	荧光背景发射,拉曼光谱术,684
fluorescence correction,microprobe analysis	荧光修正,微探针分析,396
fluorescence techniques,organic surfaces	荧光技术,有机表面,687 f
fluorescent yield	荧光产额,360,405
flux line lattice behavior,mechanical spectroscopy	磁通线点阵行为,机械谱学,194 f
flux vortices,superconducting	磁通涡旋,超导,94
fly ash trace element analysis	飞灰痕量元素分析,468
focusing circle	聚焦圆,367
focusing optics,SAXS spectrometers	聚焦透镜,小角 X 射线散射,635
Formvar,proton-induced X-ray emission analysis sample preparation	Formvar,质子 X 射线荧光分析样品制备,466
forward recoil elastic scattering(FRES),organic surfaces	向前反冲弹性散射(FRES),有机表面,672
forward recoil scattering,organic surfaces	向前反冲散射,有机表面,726 f
Fourier analysis,microstructural shape description	傅里叶分析,显微组织形状描述,310
Fourier transform,small-angle scattering	傅里叶变换,小角散射,618
Fourier transform infrared(FTIR)spectrometer	傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),689
Fowler-Nordheim expression	Fowler-Nordheim 表式,13
fractal analysis,microstructure	分形分析,显微组织,319 f
fractal dimensions	分数维,320
fractals	分形,624
fractional absorption	吸收因子,398
fractionator	分数因子,307
fracture,spray formed aluminum alloys	断裂,喷射形成的铝合金断口表面,234
fracture surfaces	断面
—Cu-Ni-Sn alloys	—Cu-Ni-Sn 合金,336
—microstructure	—显微组织,321
fracture toughness,two-phase hard alloys	断裂韧性,双相硬质合金,305
free-decay experiments,mechanical spectroscopy	自由衰减实验,机械谱学,168
frequency domain experiments,mechanical spectroscopy	频率畴实验,机械谱学,167 f
Fresnel reflectivity	Fresnel 反射率,680
frictional forces,microscopic	摩擦力,微观的,132

fullerene films, AFM images	富勒(C_{60})膜,AFM 像,126
functional groups	功能群
—organic materials	—有机物,698
—organic surfaces	—有机物表面,662,739
—secondary ion mass spectrometry	—二次离子质谱,738
fused silica, reflectance function	石英玻璃,反射函数,250
GaAs	砷化镓
—acoustic microscopy	—声显微术,257
—etching lines	—刻蚀线,142
—interstitial carbon	—间隙碳,485
—surface oxides	—表面氧化物,552
GaAs surfaces	GaAs 表面,52
—cesium atom adsorption	—铯原子吸附,141
—images	—像,9
—oxygen adatoms	—吸附氧原子,104
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,50
gallium layers, scanning tunneling microscopy	镓层,扫描隧道显微术,53
gallozeolite-L, neutron scattering techniques	亚镓沸石-L,中子散射技术,598
γ peaks, mechanical spectroscopy	γ 峰,机械谱学,203
gas counter, neutron detection	气体计数器,中子探测,571
gas-liquid interfaces, second harmonic generation	气-液界面,二次谐波生成,686
gas sample preparation, proton-induced X-ray emission analysis	气体样品制备,质子 X 射线荧光分析,466
geikielite, neutron powder diffraction	镁钛矿,中子粉末衍射,603
general purpose powder diffractometer (GPPD)	一般目的粉末衍射仪(GPPD),583
genus, microstructure	类别,显微组织,306
Gerchberg-Saxton algorithm	Gerchberg-Saxton 算法,251
germanium, heteroepitaxial growth, silicon surfaces	锗,异质外延生长,硅表面,50
glasses	玻璃
—metallic, mechanical spectroscopy	—金属玻璃,机械谱学,201
—real space correlation function (RSCF)	—实空间相关函数,586
—X-ray spectra	—X 射线谱,384
glide systems, mechanical spectroscopy	滑移系统,机械谱学,179
global quantitaties, microstructure	普适量,显微组织,290 ff
gold	金
—atom cluster deposition	—原子簇淀积,138
—electro-crystallization	—电致晶化,109
—X-ray production	—X 光产生,363
gold atoms, atomic force microscopy	金原子,原子力显微术,125
gold-coated chloroplast	镀金的叶绿体,113
gold crystals, ion channeling analysis	金晶体,离子沟道效应分析,480
gold films	金膜
—reflectance function measurements	—反射函数测量,265
—roughness	—粗糙度,116
—X-ray spectra	—X 射线谱,415
gold layers	金层

—acoustic microscopy —声显微术,262
—GaAs surfaces —GaAs 表面,59
—semiconductor surfaces —半导体表面,61
gold-nickel diffusion couple,concentration profile 金-镍扩散偶,浓度分布图,419
gold-palladium system,polycrystalline 金-钯系,多晶的,75
gold substrates,surface-enhanced Raman spectrometry 金基板,表面增强拉曼光谱术,685
gold surfaces 金表面
nanoindentation studies —纳米压痕研究,132
—polymer adsorption —聚合物吸附,683
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,66
—tunneling microscopy —隧道显微术,18
graft copolymers,surface segregation 接枝共聚物,表面偏析,702
grain boundaries,field-ion microscopy 晶粒边界,场离子显微术,547
grain boundary effects,thin films 晶界效应,薄膜,202
grain size 晶粒尺寸
—mean linear —线平均,299
—neutron powder diffraction data —中子粉末衍射数据,590
grain size numbers 晶粒度级别,297
Granato-Lücke model Granato-Lücke 模型,183,211
granular materials,surface films 粒状材料,表面膜,693
graphite 石墨
—atomic force microscopy —原子力显微术,124
—atomic resolution imaging —原子分辨成像,11
—bias-dependent tunneling —依赖偏压的隧道效应,23
—damping spectra —阻尼谱,211
—nanoindentation studies —纳米压痕研究,131
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,79
graphite-aluminum composites,mechanical spectroscopy 石墨-铝复合材料,机械谱学,209
graphite collimators,proton-induced X-ray analysis 石墨准直器,质子 X 射线荧光分析,458
gray cast iron,high damping phenomena 灰口铸铁,高阻尼现象,210
gray image 灰度像,335
grazing incidence X-ray diffraction(GIXRD) 掠射 X 射线衍射,670
—organic surfaces —有机表面,677 f
ground surfaces,roughness 研磨表面,粗糙度,117
growth 生长
—atom probe analysis —原子探针分析,545
—metallic adlayers —金属吸附层,74
growth rates,phases,mechanical spectroscopy 长大速率,相,机械谱学,184
Guinier law Guinier 定律,622
Guinier-Preston zones,field-ion microscopy G-P 区,场离子显微术,545
gypsum,dehydration products 石膏,脱水产品,599

Hall-Petch relationship Hall-Petch 关系,300
hard alloys,contiguity 硬质合金,邻接,304
hardness,metallic materials 硬度,金属材料,296
He-Ne laser,photon scanning tunneling microcope He-Ne 激光器,光子扫描隧道显微镜,145

heavy ion Rutherford backscattering spectrometry (HIRBS)
helical structures, scanning tunneling microscopy
helium beam, nuclear reaction analysis
helium cooling, inelastic electron tunneling spectroscopy
helium scattering
—high energy
—surface characterization
heteroepitaxial growth, germanium, silicon surfaces
Heyn's grain size
high damping materials, mechanical spectroscopy
high density information storage devices
high energy helium scattering
high energy ion beam analysis techniques
high pressure cells, neutron diffraction
high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)
high resolution microscope, resolution
high resolution powder diffractometer(HRPD)
high resolution secondary ion mass spectrometry
high temperature nanofabrication
high temperature superconductors
—composition measurements
—ion channeling techniques
—mechanical spectroscopy
—X-ray spectra
high temperature UHV-scanning tunneling microscopy
highly oriented pyrolytic graphite
—atomic force microscopy
—scanning tunneling microscopy
highly oriented pyrolytic graphite surfaces
hillocks, electroplating
homoepitaxial growth, silicon
Hooke's law
hydrogarnets, neutron scattering techniques
hydrogen
—coherent scattering
—silicon surfaces
—Snoek-Köster peaks
hydrogen analysis, resonance nuclear reaction analysis
hydrogen atom location, neutron scattering techniques
hydrogen concentration depth profiles, NRA
hydrogen contamination, thin films
hydrogen density profile analysis, NRA
hydrogen determination
—forward recoil spectroscopy
—secondary ion mass spectrometry

重离子 Ratherford 背散射谱仪(HIRBS),438
螺旋结构,扫描隧道显微术,112
氦原子束,核反应分析,730
氦致冷,非弹性电子隧道光谱术,717
氦散射
—高能量,439
—表面特征,739
异质外延生长,锗,硅表面,50
Heyn's 晶粒度,299
高阻尼材料,机械谱学,210 f
高密度信息储存器件,137
高能量氦散射,439
高能离子束分析技术,423—511
高压室,中子衍射,573
高分辨电子能损谱,671,713f
高分辨显微镜,分辨率,7
高分辨粉末衍射仪,572
高分辨二次离子质谱,735
高温纳米加工,142
高温超导体,93
—成分测量,435
—离子沟道效应技术,498
—机械谱学,188
—X 射线谱,379
高温超真空扫描隧道显微术,36
高定向热解石墨
—原子力显微术,124
—扫描隧道显微术,719
高定向热解石墨表面,11
小丘,电镀,109
同质外延生长,硅,49
胡克定律,593
氢石榴石,中子散射技术,598
氢
—相干散射,630
—硅表面,101
—Snoek-Köster 峰,205
氢分析,谐振核反应分析,455
氢原子位置,中子散射技术,598
氢浓度深度分布,NRA,729
氢污染,薄膜,201
氢密度分布分析,NRA,731
氢测定
—向前反冲光谱,726
—二次离子质谱术,737

hydrogen interstitials, Snoek peak　氢间隙原子，Snoek 峰，176
hydrogen passivated surfaces, scanning tunneling microscopy　氢钝化表面，扫描隧道显微术，141
hydrogen profiling, elastic recoil detection　氢刻面测定，弹性反冲探测，474
hydrogenated monomers　氢化单体，647
hysteresis, thermal　滞后，热滞后，187

I-type defects　I 型缺陷，57
image acquisition, scanning Auger microscopy　图像获得，扫描俄歇显微术，229
image analysis　图像分析，281－350
image contrast, field-ion microscopy　图像衬度，场离子显微术，521 f
image formation　像形成
　—electron microprobe analysis　—电子显微探针分析，358
　—field-ion microscopy　—场离子显微术，517
image states, electronic states　像态，电子态，27
images, projected　图像，投影，327 ff
imaging atom probe (IAP)　成像原子探针(IAP)，533
immunoglobulin, adsorption　免疫球蛋白，吸附，129
impedance, acoustic　阻抗，声，249
impurity effects, commensurate charge density wave phases　杂质效应，公度电荷密度波相，88
impurity lattice location, channeling effect　杂质晶格定位，沟道效应，482
in vivo characterization, biological materials　体内表征，生物材料，111
IN939, microstructure　IN939，微结构，523，541
incident channel　入射通道，445
incoherent scattering　非相干散射，617，639，643
indirect Fourier transformation, small-angle scattering　间接傅里叶变换，小角散射，645
indium layers　铟层，53
inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS)　非弹性电子隧道光谱，27f，671，716f
inelastic scattering, surface probes　非弹性散射，表面探针，664
infrared spectroscopy (IRS), organic surfaces　红外光谱，有机表面，666，671，689f
inhomogeneities, ultrathin metal films　非均匀性，超薄金属膜，29
InSb surfaces　InSb 表面，52
instrumentation　仪器
　—neutron diffraction measurements　—中子衍射测量，579 ff
　—scanning tunneling microscopy　—扫描隧道显微术，31 f
insulating films, semiconductor surfaces　绝缘膜，半导体表面，104
insulator-metal transitions　绝缘体-金属转变，60
insulators　绝缘体
　—atomic force microscopy　—原子力显微术，125
　—scanning tunneling microscopy　—扫描隧道显微术，75
intense pulsed neutron source (IPNS)　强脉冲中子源，583
intensity correction factors, neutron powder diffraction data　强度相关因子，中子粉末衍射数据，591
interacting particles, small-angle scattering　交互作用颗粒，小角散射，625
intercalated impurities, damping　夹层杂质，阻尼，212
intercalation compounds, graphite　夹层化合物，石墨，82
interdiffusion　互扩散

—metal-polymer interfaces	—金属-聚合物界面,728
—polymer-polymer interfaces	—聚合物-聚合物界面,725
—polymers	—聚合物,728
—neutron reflectivity	—中子反射率,740
interface characterization,organic materials	界面表征,有机材料,657—755
interface density	界面密度,294 f
interface-induced damping,high damping materials	界面诱导阻尼,高阻尼材料,212 f
interface selective techniques	界面选择技术,663
interface techniques,direct	直接界面技术,741
interfaces	界面
—analytical techniques	—分析技术,221
—biomolecule-biomaterial	—生物分子-生物材料,111
—nanoscale characterization	—纳米尺度表征,1—158
—Porod's law	—Porod 定律,621
interference,thin films	薄膜干涉,676
interference contrast,microstructure imaging	干涉衬度,显微组织成像,331
interference layer techniques,microstructure imaging	干涉层方法,显微组织成像,331
interference reactions,nuclear reaction analysis	干扰反应,核反应分析,448
internal reflection,organic films	内反射,有机膜,692
interplanar spacings,analyzing crystals	面间距,分析晶体,367
interstitial impurities,relaxation effects	间隙杂质,弛豫效应,174
interstitial site,ion channeling analysis	间隙位置,离子沟道效应分析,485
interstitial solute diffusion,mechanical spectroscopy	间隙溶质原子扩散,机械谱学,201
intrinsic dislocation relaxation	内禀位错弛豫,203
intrinsic effects,phase transformation related damping	内禀效应,和相变有关的阻尼,186
ion beam analysis techniques,high energy	离子束分析技术,高能量,423—511
ion bombardment	离子轰击,699,742
ion channeling analysis	离子沟道效应分析,478 ff
ion conductance microscope,scanning	扫描离子传导显微镜,150
ion mixing phenomena	离子混合现象,742
ion scattering spectroscopy(ISS)	离子散射谱(ISS),732 f
— organic surfaces	—有机表面,672
ion sputtering	离子溅射,712,742
ionization energy,field-ion microscopy	离化能,场离子显微术,518,520
ions in-ions out techniques	离子入射-离子出射技术,722 f
iridium tip,electron tunneling	铱尖,电子隧道效应,20
iron,neutron diffraction measurements	铁,中子衍射测量,601
iron clusters,semiconductor surfaces	铁簇,半导体表面,60
iron spectra	铁谱,375
iron whisker single crystal, magnetic force images	铁须单晶,磁力像,136
isotactic poly(methyl methacrylate)	全同立构聚异丁烯酸甲酯,732
isotactic polypropylene,valence band spectra	全同立构聚丙烯,价带谱,706
isotropic incoherent scattering	各向同性不相干散射,618
isotropic substitutions,small-angle neutron scattering	各向同性置换,小角中子散射,603 f
isotropic uniform random(IUR)surfaces	各向同性均匀任意表面,323
iteration schemes,microprobe analysis	迭代框图,微探针分析,399

joint density of states(JDOS), electron tunneling 联合态密度(JDOS),电子隧道效应,22

K ratios K 值(强度)比,388,395
Kapton, proton-induced X-ray emission analysis sample preparation Kapton,质子 X 射线荧光分析样品制备,466
karrooite, neutron powder diffraction 伪板铁矿,中子粉末衍射,603
kinematic factor, Rutherford backscattering spectrometry 运动学因子,Rutherford 背散射谱仪,430
kink migration 弯结迁动,203
kink model, dislocation relaxation 弯结模型,位错弛豫,180
kink production 扭折产生,69
kink-step-terrace model 扭折-台阶-平台模型,111
knock-on effect 撞击效应,742
Kramer's equation Kramer 方程,393

LaB_6 filaments, scanning Auger microscopy 六硼化镧灯丝,扫描俄歇显微术,228
Labusch parameter Labusch 参数,195
ladder diagram 台阶图,530,554
laminar shear flow 层状剪切流,652
laminates, mechanical spectroscopy 层合板,机械谱学,208
Langmuir-Blodgett (L-B) films Langmuir-Blodgett 膜
—ellipsometry —椭圆对称,681
—grazing incidence X-ray diffraction —掠射 X 射线衍射,678
—infrared spectrometry —红外光谱术,690
—limited polarization measurements —限定极化强度测量,695
—monolayer structures —单层结构,721
—near edge X-ray absorption fine structure —X 射线近吸收边精细结构,708
—neutron reflectivity —中子反射率,741
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,97
—surface imaging —表面成像,12
Langmuir-Blodgett multilayer stacks, C-H stretching modes Langmuir-Blodgett 多分子叠层,C-H 伸展模,691
Langmuir films, second harmonic generation Langmuir 膜,二次谐波生成,686
lateral imaging, infrared spectrometry 侧面成像,红外光谱术,693
lateral motions, atoms, scanning tunneling microscopy 横向运动,原子,扫描隧道显微术,139
lateral resolution 侧向分辨率
—Auger electron spectroscopy —俄歇电子谱,226
—position-sensitive atom probe —位置灵敏原子探针,535
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,38
lattice defects, channeling studies 点阵缺陷,沟道效应研究,489 f
lattice softening, superconductivity 点阵软化,超导,194
layer thickness measurements 层厚测量,268,679
layered compounds, scanning tunneling microscopy 层状化合物,扫描隧道显微术,79
layers, silicon 层,硅,53
lead, reflectance function 铝,反射函数,249
lead stearate 硬脂酸铅,407

English	中文
lenses, acoustic microscopy	透镜组，声显微术，244
LiF surfaces, atomic force microscopy	LiF 表面，原子力显微术，125
light elements analysis	轻元素分析，441，470
light elements profiling, elastic recoil detection (ERD)	轻元素剖面测定，弹性反冲探测，474
line defects, quantitative description	线缺陷，定量描述，288
line density	线密度，296 f
—projected images	—投影像，328
line-focus beam, acoustic microscopy	线聚焦束，声显微术，255
line fraction	线分数，292
linear orientation	线(长度)取向，303
linear roughness	线性粗糙度，324
linear solid, standard	标准线性固体，169
lipid films, grazing incidence X-ray diffraction	类脂物膜，掠射 X 射线衍射，678
lipid-like films	类脂物状膜，721
liquid metal ion sources, secondary ion mass spectrometry	液态金属离子源，二次离子质谱，735
liquid sample preparation, proton-induced X-ray emission analysis	液体样品制备，质子 X 射线荧光分析，466
liquid-solid interfaces	液-固界面，108 f. 686
liquids, shear	液体，剪切，651
lithium, neutron absorption	锂，中子吸收，572
lithium niobate	铌酸锂
—acoustic microscopy	—声显微术，258
—thin films, nuclear reaction analysis	—薄膜，核反应分析，448
Lockalloy	Lock 合金，338
long-mirror cameras, small-angle neutron scattering	长反射镜相机，小角中子散射，638
loop length, dislocations	圈长，位错，180
louse, scanning tunneling microscopy	虱形物，扫描隧道显微术，8
low atomic number elements, electron microprobe analysis	低原子序数元素，电子探针微分析，405 ff
low energy electron diffraction (LEED)	低能电子衍射，720 f
—organic surfaces	—有机表面，672
low frequency techniques, mechanical spectroscopy	低频技术，机械谱学，200
low temperatures, scanning tunneling microscopy	低温，扫描隧道显微术，34，94
lubricant films	润滑膜，84，132
—thickness measurements	—厚度测量，737
lung vasculature, fractal analysis	肺部脉管组织，分形分析，319
machined surfaces, fractal analysis	加工面，分形分析，319
macromolecular absorption, surface plasmon resonance	大分子吸收，表面等离子体共振，683
macromolecules, biological, atomic force microscopy	生物大分子，原子力显微术，128
magnesium, high damping phenomena	镁，高阻尼现象，210
magnesium oxide, neutron powder diffraction	氧化镁，中子粉末衍射，591
magnesium oxide surfaces, polymer adsorption	镁氧化物表面，聚合物吸附，717
magnetic force microscope	磁力显微镜，135
magnetic forces, atomic force microscopy	磁力，原子力显微术，135
magnetic scattering, neutrons	磁散射，中子，576 f，633

English	中文
magnetic sector spectrometers	磁扇形质谱计,523
magnetic structures,neutron diffraction techniques	磁结构,中子衍射技术,601
magnetite,neutron diffraction measurements	磁铁矿,中子衍射测量,601
magnetomechanical energy dissipation,hysteretic	磁机械能耗散,滞后的,213
magnets,atom probe techniques	磁,原子探针技术,541
magnification,field-ion microscopy	放大率,场离子显微术,519
manganese K radiation.escape peaks	Mn 的 K 辐射,逃逸峰,382
March model	March 模型,592
martensites,thermoelastic,damping phenomena	热弹性马氏体,阻尼现象,213
mass absorption coefficients.neutrons	质量吸收系数,中子,572
mass energy dispersive elastic recoil detection	质能,色散弹性反冲探测,476
mass spectrometry,time-of-flight	质谱计,飞行时间,523
mathematical morphology,image analysis	数学形态学,图像分析,288,316 ff
matrix scattering density variation.small-angle scattering	母体散射密度变更,小角散射,631
maximum entropy method(MEM),acoustic microscopy	最大熵方法(MEM),声显微术,271
Maxwell-Boltzmann distribution,neutron temperature	Maxwell-Boltzmann 分布,中子温度,566
mean curvature,microstructure characterization	平均曲率,显微组织表征,298
mean linear grain size	线平均晶粒度,299
mechanical profilometry	机械式表面轮廓测定方法,337
mechanical spectroscopy	机械谱学,159—217
medical applications,nuclear microprobe	医学应用,核微探针,503
membranes,scanning tunneling microscopy	膜,扫描隧道显微术,111
metal atoms,surface diffusion	金属原子,表面扩散,67
metal dichalcogenides,tribological aspects	金属二元硫属化合物,摩擦状况,84
metal films	金属膜
—atomic force microscopy	—原子力显微术,127
—ultrathin	—超薄膜,29,56
metal-insulator-metal(MIM)tunneling device	金属-绝缘体-金属隧道装置,716
metal-matrix composites,mechanical spectroscopy	金属基复合材料,机械谱学,209
metal-oxide bronzes,charge density wave phases	金属-氧化物青铜,电荷密度波相,87
metal oxide structures,neutron scattering techniques	金属氧化物结构,中子散射技术,597
metal-polymer interfaces	金属-聚合物界面
—depth profile analysis	—深度,浓度分布,712
—diffusion	—扩散,728
—ion sputtering-surface analysis	—离子溅射表面分析,742
metal-semiconductor interfaces	金属-半导体界面,51
metal substrates,polyimide absorption	金属基板,聚亚酰胺吸收,708
metal surfaces	金属表面
—adsorption	—吸附,105
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,64 f
metallic alloys,high damping phenomena	金属合金,高阻尼现象,211
metallic glasses,thin films,mechanical spectroscopy	金属玻璃,薄膜,机械谱学,201
metallic multilayers,atom probe studies	多层金属,原子探针研究,554
metals	金属
—atomic force microscopy	—原子力显微术,125
—structural analysis	—结构分析,732

metrological applications, scanning tunneling microscopy 计量学应用,扫描隧道显微术,115 f

mica substrates, Ag-Au codeposition 云母衬底,Ag-Au 共淀积,110

microanalysis, atom probe 原子探针微分析,523 ff

microcomputer systems, scanning tunneling microscopy 微机系统,扫描隧道显微术,43

microelectronics device fabrication, Si substrate materials 微电子器件加工,Si 衬底材料,47

microfabricated scanning tunneling microscopes 微加工扫描隧道显微镜,37

microindentation, atomic force microscopy 微压痕,原子力显微术,121

microprobe analysis, electron 电子探针微分析,351－421

microscopy 显微术

— acoustic, quantitative — 声学,定量,241－279

— field-ion — 场离子,513－559

microstrain, neutron powder pattern 微应变,中子粉末(衍射)图,589

microstructural processes, mechanical spectroscopy 微观结构过程,机械谱学,172 ff

microstructure 显微结构

— image analysis — 图像分析,281－350

— nickel-based superalloys — Ni 基高温合金,523

microstructure observations, field-ion microscopy 微结构观察,场离子显微术,515

microstructure-property relationship 显微组织-性能关系,321

microthermocouples 微热偶,146

Millipore, proton-induced X-ray emission analysis 微孔,质子 X 射线荧光分析,466

mixing studies, polymers 混合研究,聚合物,730

MnF_2, neutron diffraction patterns MnF_2,中子衍射图,578

MnO, neutron diffraction measurements MnO,中子衍射测量,601

MnS, neutron diffraction measurements MnS,中子衍射测量,601

MnS inclusion, stainless steel, Auger maps 硫化锰夹杂,不锈钢,俄歇谱,233

moderators, neutron scattering 减速器,中子散射,566

modulus, composites 模量,复合材料,207

modulus determinations, mechanical spectroscopy 模量测定,机械谱学,168

modulus effects, superconducting phase transitions 模量效应,超导相变,194

molecular films, scanning tunneling microscopy 分子膜,扫描隧道显微术,96 ff

molecular imaging, scanning tunneling microscopy 分子成像,扫描隧道显微术,96

molecular orbital calculations, valence bands 价带分子轨道计算,705

molecular structures, interfacial 界面的分子结构,686

molecules, biological, scanning tunneling microscopy 生物分子,扫描隧道显微术,111

molybdenum, spectral emission Mo 的发射谱,361

molybdenum K edge, anomalous scattering 钼 K 边,异常散射,627

molybdenum oxide bronzes, charge density wave behavior 氧化钼青铜,电荷密度波状态,90

monochromators, small-angle X-ray scattering spectrometers 单色器,小角 X 射线散射谱仪,634

monolayer segregation, scanning Auger microscopy 单层偏析,扫描俄歇显微术,234

monolayers, organic surfaces 单层,有机物表面,676

monomer components, copolymers 单体组元,共聚物,736

Monte Carlo calculations, X-ray production Monter Carlo 计算,X 射线产生,363 f

morphology, position-sensitive atom probe 形貌,位置灵敏原子探针,540

MoS_2, lubricating capabilities MoS_2,润滑性能,84

Moseley law Moseley 定律,359

Mrayl 兆瑞利(声阻抗单位$=10^6 kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$),249

multichannel analysis, solid-state X-ray detectors 多道分析,固态 X 射线探测器,377 f
multilayer materials, atom probe analysis 多层膜材料,原子探针分析,554 f
multiple quantum-well structures, atom probe techniques 多重量子阱结构,原子探针技术,555
Mylar foil Mylar 箔,448,466

NaI(Tl) scintillation detectors NaI(Tl)闪烁探测器,453
nanofabrication, high-temperature 纳米加工,高温,142
nanoindentation studies, atomic force microscopy 纳米压痕研究,原子力显微术,131
nanoscale characterization, surfaces/interfaces 纳米尺度表征,表面/界面,1－158
nanoscale chemical surfaces modification 纳米尺度化学表面改性,142
nanoscale surface forces 纳米尺度表面力,130 f
nanostructures, complex, visualization 复杂纳米结构,可视化,539
Nb-doped $SrTiO_2$ surface, scanning tunneling microscopy 掺 Nb 的 $SrTiO_2$ 表面,扫描隧道显微术,78
Nb_3Sn thin-film, scanning tunneling microscopy Nb_3Sn 薄膜,扫描隧道显微术,93
$NbSe_3$ incommensurate charge density wave phases $NbSe_3$ 非公度电荷密度波相,89
near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) X 射线近吸收边精细结构(NEXAFS),671,708
near field techniques, scanning 近场技术,扫描,144
near surface analyses 近表面分析,732
negative differential resistance (NDR) 负微分电阻(NDR),101
neighborship 近邻度,304
neutrals in-neutrals out techniques 中性子入射-出射技术,722 f
neutron diffraction 中子衍射,561－610
neutron reflectivity (NR), organic surfaces 中子反射率,有机物表面,672,739 f
neutron scattering, small-angle 小角中子散射,611－656
neutrons in-neutrons out techniques, organic surfaces 中子入射-中子出射技术,有机表面,739 f
Ni-Al alloy surfaces, scanning tunneling microscopy Ni-Al 合金表面,扫描隧道显微术,67
Ni-Al alloys, field-ion microscopy Ni-Al 合金,场离子显微术,522
Ni-Al ordered alloys, atom probe microanalysis Ni-Al 有序合金,原子探针微分析,530
Ni-Au system, calibration curves Ni-Au 系,校准曲线,389
Ni-Cu alloys, surface segregation Ni-Cu 合金,表面偏析,550
NiO, neutron diffraction measurements NiO,中子衍射测量,601
nickel, X-ray spectra 镍,X 射线谱,379 f
nickel-base superalloys 镍基高温合金
—atom probe analysis —原子探针分析,541
—crystal diffraction spetrometer scan —晶体衍射谱仪扫描,368
—microstructure —显微组织构,523
—ordering —有序化,543
nickel surfaces, xenon atoms 镍表面,氙原子,140
niobium, γ peaks 铌,γ 峰,203
niobium films, mechanical spectroscopy 铌膜,机械谱学,201
niobium oxide block structures, neutron diffraction 铌氧化物块状结构,中子衍射,602
nitrogen beam, nuclear reaction analysis 氮原子束,核反应分析,730
nitrogen depletion 氮剥离,742
nitrogen interstitials, Snoek peak 氮间隙原子,Snoek 峰,176
noble gas ion beam, ion scattering spectroscopy 稀有气体离子束,离子散射光谱术,732
nonconducting materials, Auger spectrum 非传导材料,俄歇谱,238

noncontact imaging, atomic force microscopy 非接触成像,原子力显微术,133 ff
noncontact nanoscale probes, scanning tunneling microscopy 非接触纳米尺度探针,扫描隧道显微术,144 ff
nondestructive techniques 无损技术
—acoustic microscopy —声显微术,245
—mechanical spectroscopy —机械谱学,187
—neutron reflectivity —中子反射率,740
—proton-induced X-ray emission analysis —质子 X 射线荧光分析,458
—surface characterization —表面表征,726
nonlinear surface examination techniques 非线性表面检测技术,685 f
nonlinearities, dislocation-induced strains 非线性,位错诱导应变,181 f
nonplanar surfaces, quantitative evaluation 非平面表面,定量估算,322 ff
nuclear microprobe 核微探针,500 ff
nuclear reaction analysis (NRA) 核反应分析,443 ff
—organic surfaces —有机表面,672,729 f
—resonance —谐振,453,730
nuclear scattering, neutrons 核散射,中子,573 f
nucleation, atom probe analysis 成核,原子探针分析,545
nucleation rates, phases, mechanical spectroscopy 成核速率,相,机械谱学,184
nucleator 成核因子,307
Nuclepore, proton-induced X-ray emission analysis 核孔,质子 X 射线荧光分析,466
number density, microstructure 数密度,显微组织,306
Nylon, secondary ion mass spectrometry spectra 尼龙,二次离子质谱,736

O-Cu system, adsorbate-induced reconstruction O-Cu 系,吸附质诱导的重构,71
opaque materials, infrared spectrometry 不透明材料,红外光谱,690
operating principles, electron microprobe analysis 工作原理,电子探针微分析,356 ff
operation modes, scanning tunneling microscopy 运作模式,扫描隧道显微术,41
optical absorption microscopy (OAM) 光吸收显微术(OAM),149
optical contrasting techniques, microstructure imaging 光学衬度方法,显微组织成像,331
optical fibers, photon scanning tunneling microscope 光纤维,光子扫描隧道显微镜,145
optical illumination, scanning tunneling microscopy 光照明,扫描隧道显微术,50
ordering 有序化
—atom probe analysis —原子探针分析,542
—field-ion microscopy —场离子显微术,522
ordering characterization, diblock copolymers 有序化表征,双嵌段共聚物,737
organic materials, surfaces 有机材料,表面,657—755
organic monolayers, sum frequency generation 有机单分子层,总频率生成,687
organo-metallic compounds, X-ray scattering 有机物-金属化合物,X 射线散射,652
organo-metallic molecules, characterization, IRS 有机物金属分子,表征,IRS,689
orientation, microstructural features 取向,显微组织特征,295,302 f
orientation determination, molecular groups 取向确定,分子群,686,693
Orowan relationship Orowan 关系,300
orthorhombic structure, Y-Ba-Cu-O system 正交结构,钇-钡-铜-氧系,191
Ostwald ripening Ostwald 成长方式,312
oxidation 氧化

—Pt-Rh alloys —Pt-Rh 合金,552
—silicon —硅,102
oxide-dispersion-strengthened superalloys, microstructure 氧化物弥散强化高温合金,显微组织,304
oxygen-containing polymers, Auger spectra 含氧聚合物,俄歇谱,699
oxygen contamination, thin films 氧污染,薄膜,201
oxygen depletion 氧剥离,742
oxygen etching, Si surfaces 氧刻蚀,Si 表面,103
oxygen helium ion backscattering cross section 氧氦离子背散射截面,440
oxygen interstitials, tantalum 氧间隙原子,钽,206
oxygen stoichiometry, superconductors, mechanical spectroscopy 氧化学剂量比,超导体,机械谱学,189 ff

palladium metal powders, neutron powder diffraction data 钯金属粉末,中子粉末衍射数据,590
paramagnetic materials, neutron scattering 顺磁材料,中子散射,576
partial structure factors, small-angle scattering 偏结构因素,小角散射,650
particle energy dispersive elastic recoil detection 颗粒能量色散弹性反冲探测,475 f
particle mass determination, small-angle scattering methods 颗粒质量测定,小角散射,644
passivation, Si surfaces, scanning tunneling microscopy 钝化,Si 表面,扫描隧道显微术,141
Patterson function Patterson 函数,618
peak broadening, soft X-ray spectra 峰展宽,软 X 射线谱,409
Peierls distortion Peierls 畸变,86
Peierls potential Peierls 势,179
Pell technique Pell 的方法,372
percent resolution, proportional counters 用百分数表示的分辨率,正比计算器,369
perfluoropolyether, radiation damage 全氟聚醚,辐射损害,702
permanent magnet materials 永磁材料
—atom probe techniques —原子探针技术,541
—element distribution —元素分布,536
—spinodal decomposition —调幅分解,544
perovskite metal oxides, scanning tunneling microscopy 钙钛矿金属氧化物,扫描隧道显微术,78
phase chemistry, nanometer-scale 相化学,纳米尺度,541
phase contrast, field-ion microscopy 相衬度,场离子显微术,522
phase contrast microscope, resolution 相衬显微镜,分辨率,7
phase decomposition, atom probe analysis 相分解,原子探针分析,531
phase decomposition modeling 相分解模型化,540
phase separation, polymers 相析出,聚合物,647
phase transformations, mechanical spectroscopy 相变,机械谱学,184
phase transitions, Si(111) structures 相变,Si(111)结构,45
phases, randomly distributed 相,随机分布,623
phonon characteristics 声子特征,192 f
photoacoustic spectra, organic monolayers 光声子谱,有机单分子层,694
photo-induced processes, scanning tunneling microscopy 光子诱导的过程,扫描隧道显微术,50
photo-induced relaxation processes, surface plasmon resonance 光子诱导弛豫过程,表面等离子体共振,683
photoionization processes 光离子化过程,696 f
photon interactions, surface characterization techniques 光子相互作用,表面表征技术,667 f
photon probe, surface selectivity 光子探针,表面选择性,674

photon scanning tunneling microscopy(PSTM) 光子扫描隧道显微术(PSTM),145
photons in-electrons out techniques,organic surfaces 光子入射电子出射技术,有机表面,696
photothermal deflection spectroscopy(PDS) 光热折射谱仪(PDS),149
piezoelectric actuator,scanning tunneling microscope heads 压电驱动器,扫描隧道显微镜主体,32
piezoelectric element,scanning tunneling microscopy 压电元件,扫描隧道显微术,35
piezoelectric substrates. mechanical spectroscopy 压电垫底,机械谱学,199
piezoelectric tripod,scanning tunneling microscopy 压电三脚架,扫描隧道显微术,8
piezoelectric wafers,acoustic microscopy 压电晶片,声显微术,258
pileup rejectors 脉冲堆积排除器,376
pin-flux line interaction,mechanical spectroscopy 钉点-磁通线交互作用,机械谱学,195
pinhole cameras,small-angle neutron scattering 针孔相机,小角中子散射,637
pinning,dislocations 钉扎,位错,182
planar channeling,strain analysis 平面沟道效应,应变分析,493
planar neighbor distance,mean 平面近邻距离,平均,300
planar orientation 平面取向,303
plasma treated polymers,ion scattering spectroscopy 等离子体处理过的聚合物,离子散射光谱,733
plasmon modes,inelastic electron tunneling spectroscopy 等离子模,非弹性电子隧道光谱术,29
plasmon resonance,surface 等离子共振,表面,682
plating,scanning tunneling microscopy imaging 镀,扫描隧道显微术成像,108
platinum surfaces 铂表面
—ethylene adsorption —乙烯吸附,107
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,68
—vacuum tunneling —真空隧道效应,15
point defect reorientation 点缺陷再取向,174,202
point defects 点缺陷,287
point-focus lenses,acoustic microscopy 点聚焦透镜组,声显微术,260
point fraction 点分数,292
Poisson's ratio 泊松比,256,594
polariton mode,surface plasmons 极化声子模,表面等离子体振子,682
poly(acrylic acid),high resolution electron energy loss spectroscopy 聚丙烯酸,高分辨电子能量损失谱术,715
polyaniline,scanning tunneling microscopy analysis 多晶的,扫描隧道显微术分析,719
polybutadiene,binary mixtures 聚丁二烯,二元混合物,647
poly(l-butene),valence band X-ray photoelectron spectroscopy 聚1-丁烯,价带X射线光电谱术,706
polycarbonate,high resolution electron energy loss spectroscopy 聚碳酸酯,高分辨电子能量损失谱术,715
polycarbonate surfaces,charge force microscopy 聚碳酸酯表面,电荷力显微术,134
polycrystalline materials,scanning tunneling microscopy 多晶材料,扫描隧道显微术,77
polyethylene 聚乙烯
—electron energy loss spectra —电子能量损失谱,713
—high resolution electron energy loss spectroscopy —高分辨电子能量损失谱术,715
—near edge X-ray absorption fine structure —X射线近吸收边精细结构,708
—valence band X-ray photoelectron spectroscopy —价带X射线光电谱术,706
(poly ethylene terephthalate),coating 对苯二酸聚乙烯,涂层,266
polyimide 聚酰亚胺
—high resolution electron energy loss spectroscopy —高分辨电子能量损失谱术,715
—near edge X-ray absorption fine structure —X射线近吸收边精细结构,708

polyimide thin films 聚酰亚胺薄膜,698
polymer chains 聚合物链
—shear —剪切,651
—small-angle scattering —小角散射,624
polymer films 聚合物膜
—ellipsometry —椭圆对称,681
—surface imaging —表面成像,12
polymer-martix composites,mechanical spectroscopy 聚合物基复合材料,机械谱学,208
polymer surfaces,atomic force microscopy 聚合物表面,原子力显微术,127
polymers 聚合物
—chain conformation,small-angle scattering —链形构造,小角散射,646 f
—interface characterization —界面表征,679
—radiation damage —辐射损害,702
—surface modification,Rutherford backscattering —表面改性,Rutherford 背散射,725
poly(methyl methacrylate) 聚异丁烯酸甲酯
—diblock copolymer —二嵌段共聚物,728
—high resolution electron energy loss spectroscopy —高分辨电子能量损失谱术,715
—interfaces —界面,679
—radiation damage —辐射损害,702
polyoxymethylene,electron energy loss spectra 聚甲醛,电子能量损失谱术,713
poly(N,N'-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide) 聚[(N,N'-复-苯氧苯基苯均亚胺)],97
polypropylene,valence band X-ray photoelectron spectroscopy 聚丙烯,价带 X 射线光电谱术,706
poly(pyromellitiodianhydride oxydianiline)(PMDA-ODA) PMDA-ODA,678
—films —膜,128
polypyrrole,scanning tunneling microscopy analysis 聚吡咯,扫描隧道显微分析,719
polystyrene 聚苯乙烯
—crack depth measurements —裂纹深度测量,273
—diblock copolymer —二嵌段共聚物,728
—electron energy loss spectroscopy —电子能量损失谱术,713
—high resolution electron energy loss specroscopy —高分辨电子能损谱,715
—near edge X-ray absorption fine structure —X 射线近边吸收精细结构,708
—proton-induced X-ray emission analysis —质子 X 射线荧光分析,466
—valence band spectra —价带光谱,707
polystyrene-polybromostyrene interfaces 聚苯乙烯-聚溴代苯乙烯界面,679
polytetrafluoroethylene,reflectance function 聚四氟乙烯,反射函数,249
poly(vinyl chloride) 聚乙烯氯化物
—Auger electron spectroscopy —俄歇电子光谱术,712
—interfaces —界面,679
—radiation damage —辐射损伤,702
poly(vinyl pyridine) 聚乙烯吡啶
—electron energy loss spectroscopy —电子能量损失谱术,713
—ion scattering spectroscopy —离子散射光谱术,733
poly(2-vinyl pyridine),diblock copolymer 聚(2-乙基吡啶),二嵌段共聚物,728
pore network,mean integral curvature 网状孔隙,整体平均曲率,298
pores,quantitative description 孔隙,定量描述,288
Porod limit Porod 极根,621

porous bodies, connectivity	孔状体,连通性,307
porous ceramics, microstructure	多孔性陶瓷,显微组织,306
position-sensitive atom probe	位置灵敏原子探针,534 ff
powder diffractometers	粉末衍射仪,579
powder metallurgy, surface density measurements	粉末冶金,表面密度测量,295
powder particles, fractal analysis	粉末粒子,分形分析,319
powder profile functions	粉末形状函数,587
powders, surface films	粉末,表面膜,693
preamplifier design, solid-state detectors	前置放大器的设计,固态探测器,374
precipitate hardened alloys, atom probe techniques	沉淀硬化合金,原子探针技术,545
precision, atom probe microanalysis	精度,原子探针微分析,528
preferential sputtering	择优溅射,742
prism-based coupling schemes, surface plasmon resonance	基于棱镜的耦合方案,表面等离子体共振,682
prismatic surfaces	棱柱面,323
prisms, internal reflection, infrared spectrometry	棱镜,内反射,红外光谱,692
probabilities, nuclear reaction processes	几率,核反应过程,445
probe mechanisms, surface examinations	探测机理,表面测试,663 f
profiles, surfaces	轮廓,表面,323
profilometer, atomic force microscopy	剖面仪,原子力显微术,118
projected images	投影像,327 ff
proportional counters	正比计数器,368 f
—neutron detection	—中子探测,571
proteins, scanning tunneling microscopy	蛋白质,扫描隧道显微术,111
proton elastic scattering	—质子弹性散射,441
proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis	—质子 X 射线荧光分析,456 ff
—nuclear microprobe	—核微探针,500
—sample preparation	—样品制备,466
pseudo-brookite, neutron powder diffraction	赝板钛矿,中子粉末衍射,603
pseudocrystals	赝晶体,407
pseudo-Sezawa waves, acoustic microscopy	准 Sezawa 波,声显微术,262
pseudo-Voigt function	赝 Voigt 函数,587
Pt-Rh alloys, surface segregation	Pt-Rh 合金,表面偏析,551
pulsed laser atom probe microanalysis, semiconductors	脉冲激光原子探针微分析,半导体,533
pupil functions, acoustic lenses	瞳函数,声透镜组,253.260
pyrolytic graphite	热解石墨
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,80
see also: highly oriented pyrolytic graphite	参见:高定向热解石墨
pyrrole, electrochemical polymerization	吡咯,电化学聚合,682
quality control, microstructures	质量控制,显微组织,340
quantitative acoustic microscopy	定量声显微术,241—279
quantitative analysis	定量分析
—low atomic number elements	—低原子序数元素,411
—microprobe	—微探针,388 ff
—Rutherford backscattering	—Rutherford 背散射,725

—X-ray photoelectron spectroscopy	—X 射线光电谱术,700
quantitative description, microstructure	定量描述,显微组织,281—350
quasi phase transition processes, mechanical spectroscopy	准相变过程,机械谱学,194
radiation damage, polymeric materials	辐射损害,聚合物材料,731
radiation damage resistant organic materials	抗辐射损害有机材料,702
radioactive channeling techniques	放射性沟道效应技术,487
radius of gyration	回转半径,622
Raman spectroscopy, organic surfaces	拉曼光谱术,有机表面,670,683 f
random normal orientation(RNO) surfaces	任意法向取向(RNO)表面,323
Rayleigh scattering	瑞利散射,683
Rayleigh waves	瑞利波
—acoustic microscopy	—声显微术,246,253 ff
—gold films	—金膜,264
reaction energy value. nuclear	反应能量值,原子核,445
reactive scattering, surface probes	反应散射,表面探针,664
read/write devices, scanning tunneling microscopy	读/写器件,扫描隧道显微术,137
real space correlation function(RSCF)	实空间相关函数(RSCF),586
reconstruction	重构
—adsorbate-induced, metal surfaces	—吸附质诱导的金属表面,70
—silicon surfaces	—硅表面,44,55
recording heads, thin films	记录磁头,薄膜,135
recrystallization	再结晶,341
reflectance function, acoustic microscopy	反射函数,声显微术,246,250
reflectance function measurements, acoustic microscopy	反射函数测量,声显微术,248,265
reflectivity	反射率,674
—Fresnel	—Fresnel,680
—X-ray, organic surfaces	—X 射线,有机表面,679
reflectometry, surface probes	反射测量术,表面探针,665
refractive index	折射率
—acoustic microscopy	—声显微术,244
—frequency-dependent	—频率相关,673
relaxation, mechanical spectroscopy	弛豫,机械谱学,166
relaxation effects, dislocations	弛豫效应,位错,179
relaxation peak, Y-Ba-Cu-O system	弛豫峰,Y-Ba-Cu-O 系,190
relaxation time	弛豫时间
—defect reorientation	—缺陷再取向,177
—thermal, mechanical spectroscopy	—热的,机械谱学,173
relaxed compliance	弛豫柔度,170
reptation model, polymers	表面蠕动模,聚合物,740
residual stress, neutron diffraction measurements	残余应力,中子衍射测量, 592 ff,606
resistivity, polycrystalline metals	电阻,多晶金属,74
resolution	分辨率
—depth	—深度,226,727,731
—field-ion microscopy	—场离子显微术,519
—lateral	—侧向,38,226,535

—microscopes	—显微镜,7
—powder diffractometers	—粉末衍射仪,583
—proportional counters	—正比计数器,369
—spatial see:spatial resolution	—空间的,见空间分辨率
—X-ray spectrometers	—X 射线谱仪,383
resolution errors, small-angle scattering data	分辨率误差,小角散射数据,644
resonance nuclear reaction analysis	谐振核反应分析,453,730
resonance width	谐振宽度,453
resonant scattering	谐振散射,628
Reuss model	Reuss 模型,595
ribosomes,small-angle scattering techniques	核糖体,小角散射技术,652
Richardson plot	Richardson 曲线,321
Rietveld refinement	Rietveld 精化法,584ff
—X-ray/*neutron*	—X 射线/中子,603
—zeolites	—沸石,598
rough surfaces,electron microprobe analysis	粗糙表面,电子探针微分析,418
roughness	粗糙度
—fracture surfaces	—断口,324f
—linear	—线性,324
—measurements	—测量,116
rules of mixtures	混合法则,207,293
rupture strength,transverse	断裂强度,横向,304
Rutherford backscattering spectrometry(RBS)	Rutherford 背散射谱仪,430 ff
—limitations	—局限性,469
—organic surfaces	—有机表面,672,723 f
S-type defects	S-型缺陷,57
Sabine model	Sabine 模型,591
sample environment,small-angle scattering	样品环境,小角散射,639 f
sample preparation	样品制备
—field-ion microscopy	—场离子显微术,516
—microstructural analysis	—显微组织分析,330
—proton-induced X-ray emission analysis	—质子 X 射线荧光分析,465
sapphire,single crystal	蓝宝石,单晶,296
sawtooth reconstruction	锯齿型重构,71
scaling,small-angle scattering	标定,小角散射,640 f
scanning acoustic microscopy	扫描声显微术,245
scanning Auger microscopy	扫描俄歇显微术,219—239
scanning chemical potential microscopy(SCPM)	扫描化学势显微术(SCPM),147
scanning electron microscope,resolution	扫描电子显微镜,分辨率,7
scanning electron microscopy(SEM)	扫描电子显微术,356
scanning ion conductance microscope(SICM)	扫描离子传导显微镜(SICM),150
scanning near-field optical microscopy(SNOM)	扫描近场光学显微术(SNOM),144
scanning proton microscopy(SPM)	扫描质子显微术(SPM),500 ff
scanning thermal profiler(STP)	扫描热剖仪(STP),146
scanning tip imaging,organic	扫描尖端成像,有机的,719

scanning transmission ion microscopy (STIM)	扫描透射离子显微术(STIM),501
scanning tunneling microscopy(STM)	扫描隧道显微术(STM),12ff,718 f
—surface structures	—表面结构,7
scanning tunneling potentiometry,polycrystalline metals	扫描隧道显微术,多晶金属,74
scanning tunneling spectroscopy(STS)	扫描隧道谱(STS),22 f
scattering	散射
—neutrons	—中子,573 ff
—small-angle range	—小角度范围,615
—surface probes	—表面探针,664
scattering cross section,Rutherford	散射截面,Rutherford,431
scattering theories	散射理论,618
Schottky-barrier height,metal-semiconductor interfaces	Schottky 势垒高度,金属-半导体界面,60
Schottky-barrier height measurements	Schottky 势垒高度测量,29
Schottky effect,scanning Auger microscopy	Schottky 效应,扫描俄歇显微术,228
scintillation detectors	闪烁探测器,453
scintillators	闪烁仪,571
screw dislocations	螺位错,203,521
second harmonic gain(SHG),organic surfaces	二次谐波获得(SHG),有机表面,670,685 f
second-order phase transitions,mechanical spectroscopy	二级相变,机械谱学,183
secondary electron emission	二次电子发射,358
—surface damage	—表面损伤,711
secondary electron image(SEI)	二次电子像(SEI),234
secondary fluorescence correction,microprobe analysis	二次荧光修正,微探针分析,395,398
secondary ion mass spectrometry(SIMS)	二次离子质谱(SIMS),734 f
—organic surfaces	—有机表面,672
secondary precipitate dispersion,atom probe analysis	二次沉淀弥散,原子探针分析,541
segregation	偏析
—block copolymers	—嵌段共聚物,728
—diblock copolymers	—二嵌段共聚物,741
—lattice defects	—点阵缺陷,547
—scanning Auger microscopy	—扫描俄歇显微术,233
—surface	—表面,550 f,702
selective deuteration	选择氘化法,646 f
selectivity,interfacial,second harmonic generation	选择性,界面的,二次谐波生成,686
self-assembled monolayers	自组织单分子层,681,687,701
self-diffusion,metal atoms	自扩散,金属原子,67
self-similarity	自相似性,339
semiautomatic counting,image analysis	半自动计数,图像分析,332
semiconductor surface chemistry	半导体表面化学,98
semiconductor surfaces	半导体表面,22
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,43 f
semiconductor wafers,acoustic microscopy	半导体晶片,声显微术,258
semiconductor X-ray detectors	半导体型 X 光探测器,372
semiconductors	半导体
—atom probe microanalysis	—原子探针微分析,533
—field-ion microscopy	—场离子显微术,516

—hydrogen analysis —氢分析,455
—multiple quantum-well structures —多重量子阱结构,555
—structural analysis —结构分析,732
—wide-band-gap,scanning tunneling microscopy —宽带隙,扫描隧道显微术,75
semiquantitative methods,image analysis 半定量方法,图像分析,289
sensitivity,proton-induced X-ray emission analysis 灵敏度,质子X射线荧光分析,457,460 f
sensitivity factors,elemental,X-ray photoelectron spectroscopy 灵敏因子,元素的,X射线光电谱术,700
serial sectioning 连续截割,306,336
Sezawa waves,pseudo,acoustic microscopy 赝Sezawa波,声显微术,262
shadow cone,ion channeling techniques 阴影锥体,离子沟道效应技术,494
shadow cone effect,polymers 阴影锥效应,聚合物,732
shape,microstructure 形状,显微组织,307 f
shear,liquids 剪切,液体,651
shear modulus,cubic materials 剪切模量,立方材料,594
shock isolation,scanning tunneling microscope 撞击隔离,扫描隧道显微镜,39
Si/Al ordering,neutron scattering techniques Si/Al有序化,中子散射技术,597
SiC single crystal,scanning tunneling microscopy SiC单晶,扫描隧道显微术,76
SiC-Al composites,Auger maps 铝-碳化硅复合材料,俄歇图,232
silica,amorphous,small-angle scattering 二氧化硅,非晶态,小角散射,616
silica gel, fractal dimension 硅胶,分数维,321
silicon 硅
—amorphous —非晶态,491
—surface oxides —表面氧化物,552
silicon ion beams,forward recoil spectroscopy 硅离子束,向前反冲谱,727
silicon isotopes identification 硅同位素辨别,433
silicon surface chemistry 硅表面化学,98
silicon surfaces 硅表面,53
—atom cluster deposition —原子簇淀积,139
—atom-scale topography —原子尺度形貌,43
—atomic force microscopy —原子力显微术,11
—scanning tunneling spectra —扫描隧道谱,24
—topographic image —形貌像,16
silicon wafer,hydrogen profile 硅薄膜,氢深度分布,456
silver nucleation,silicon surfaces 银成核,硅表面,55
silver substrates,surface-enhanced Raman spectroscopy 银基板,表面增强拉曼光谱术,685
silver surfaces,polymer adsorption 银表面,聚合物吸附,683
silver-graphite system,electrodeposition 银-石墨系,电致淀积,108
Simpson's rule integration Simpson定理积分,587
single channel analyzers(SCA) 单道分析器,370
single crystal diffractometers 单晶衍射仪,579
single crystal inorganic surfaces,characterization methods 单晶无机表面,表征方法,721
single crystal stiffness,cubic materials 单晶刚性,立方材料,594
single crystal surfaces 单晶表面,7
single crystals,microprobe analysis 单晶体,微探针分析,502
single isotopic element analysis technique 单同位素元素分析技术,443
single surface layers,acoustic microscopy 单表面层,声显微术,262

single wavelength ellipsometry 单波长椭圆对称,681
site occupation 位置占据,542
skeleton formation 架构
—degree of —度,304
—mathematical morphology —数学形态学,318
small-angle scattering 小角散射,329,611—656
Snell's law Snell 定律,253
Snoek effect, hydrogen Snoek 效应,氢,201
Snoek-Köster peak Snoek-Köster 峰,176,205
Snoek relaxation Snoek 弛豫,174
Snyder-Graff method Snyder-Graff 方法,300
sodium, electron tunneling 钠,电子隧道效应,21
soft condensed matter 软凝聚态物质,662
solid phase epitaxial regrowth 固相外延生长,491
solid sample preparation, proton-induced X-ray emission analysis 固体样品制备,质子X射线荧光分析,466
solid state X-ray detectors 固态X射线探测器,372,383
solutions, small-angle scattering 溶液,小角散射,643
solvent scattering density variation, small-angle scattering 溶剂散射密度变化,小角散射,631
sound velocity discontinuity, mechanical spectroscopy 声速不连续性,机械谱学,193
sound velocity measurements, acoustic microscopy 声速测量,声显微术,268
spacing, microstructural characterization 间距,显微组织表征,299 f
spallation reactions 蜕变反应,567
spatial characteristics, complex 空间特征,复杂,305 ff
spatial neighbor distance, mean 空间近邻距离,平均,300
spatial resolution 空间分辨率
—acoustic microscopy —声显微术,260
—atom probe —原子探针,526
—Auger microscopes —俄歇显微镜,228
—SAXS spectrometers —X射线小角散射谱仪,635
—scanning Auger microscopy —扫描俄歇显微术,237
—X-ray spectrometers —X射线谱仪,362 ff,386
spatial size distribution 空间尺寸分布,311
special environment powder diffractometer (SEPD) 特殊环境粉末衍射仪,583
specific interface area 比界面面积,294
specific isotropic labeling 特定同位素标定,631
spectral analysis, proton-induced X-ray emission 光谱分析,质子感生X射线荧光,462
spectral transition, nomenclature 谱线跃迁,名称,361
spectrometers 谱仪
—crystal diffraction (CDS) —晶体衍射,366
—energy-dispersive (EDS) —能谱,372
—Fourier transform infrared (FTIR) —傅里叶红外分析,689
—magnetic sector —磁扇形体,523
—mechanical, calibration —机械谱仪,定标,174
—small-angle X-ray scattering —小角X射线散射,634
—X-ray —X射线,362 ff,386

spectroscopic ellipsometry 光谱椭圆对称,670,680 f
spectroscopic modes,scanning tunneling microscopy 谱模式,扫描隧道显微术,42
spectroscopy 谱术
—Auger —俄歇,221 ff
—buried interfaces —隐藏界面,60 f
—mechanical —机械谱学,159—217
—scanning tunneling —扫描隧道,22 f
spectrum,mechanical 谱,机械的,188
spherical imaging lenses,acoustic microscopy 球面成像透镜组,声显微术,255
spin-contrast variation,small-angle neutron scattering 自旋衬度变换,小角中子散射,533
spin incoherent scattering 自旋非相干散射,618
spin-offs,scanning tunneling microscopy 衍生物,扫描隧道显微术,144 ff
spin states,neutron scattering 自旋态,中子散射,575
spinel,cubic,neutron powder diffraction 尖晶石,立方,中子粉末衍射,603
spinodal decomposition,atom probe analysis 调幅分解,原子探针分析,531,543 f
spray formed aluminum alloys,fracture,Auger microscopy 喷聚制造的铝合金,断裂,俄歇显微术,234
sputtering 溅射
—interface analysis —界面分析,742
—surface probes —表面探针,664
—time dependent,concentration profiles —时间相关,成分曲线,737
SQUID,scanning tunneling microscopy 超导量子干涉器件,扫描隧道显微术,117
$SrTiO_2$,scanning tunneling microscopy $SrTiO_2$,扫描隧道显微术,78
stainless steel 不锈钢
—duplex —双相,532,539
—MnS inclusion —硫化锰夹杂,233
—sulfide inclusion —硫化物夹杂,231
standard anelastic solid(SAS) 标准滞弹性固体(SAS),169 f
standard linear solid 标准线性固体,169
standardless electron microprobe analysis 无标电子探针微分析,414
standing wave experiments,mechanical spectroscopy 驻波实验,机械谱学,168
star volume 星体积,318
static secondary ion mass spectrometry(SSIMS) 静态二次离子质谱,734 f
—organic surfaces —有机表面,672
statistical analysis,composition profiles 统计分析,成分剖析,531 f
steel 钢
—atom probe,composition determination —原子探针,成分测定,528
—inclusion content —夹杂物含量,289
—stainless see:stainless steel —不锈钢
steel forming elements,chemical state information 钢中的元素,化学价态信息,225
step roughening transition 台阶粗化转变,69
stepped metal surfaces,scanning tunneling microscopy 带台阶的金属表面,扫描隧道显微术,68
stereology 体视学
—image analysis —图像分析,289
—projected images —投影像,327
stiffness,composites,orientation dependence 刚度,复合材料,取向依赖性,209
stiffness tensor 刚性张量,594

stimulated emission, surface probes	受激发射,表面探针,664
strain, standard anelastic solid	应变,标准滞弹性固体,169
strain analysis, channeling techniques	应变分析,沟道效应技术,492
strain energy formulation, composite modeling	应变能描述法,复合材料模拟,207
strained layer superlattices(SLS)	应变层超点阵,492
Stranski-Krastanov growth mode	S-K 生长模式,51
strength, point defect relaxation mechanisms	强度,点缺陷弛豫机制,175
strengthening, Cu-Nb alloys	强化,Cu-Nb 合金,259
stress	应力
—critical, phase interface motion	—临界的,相界面运动,185
—residual, neutron diffraction techniques	—残余应力,中子衍射技术,593
stress-induced restructuring	应力诱导重构,213
stress measurements, acoustic microscopy	应力测量,声显微术,260
stress-strain relationship	应力-应变关系
—lamina	—薄板(片),208
—standard anelastic solid	—标准滞弹性固体,169
structural properties	结构性质
—small-angle scattering	—小角散射,622 ff
—superconducting phase transitions	—超导相变,193
—surfaces	—表面,675
structure factors, neutrons	结构因子,中子,575
styrene butadiene rubber, Auger electron spectroscopy	苯乙烯聚丁橡胶,俄歇电子能谱学,712
subresonance experiments, mechanical spectroscopy	亚共振实验,机械谱学,167 f
substitutional site, ion channeling analysis	替代位置,离子沟道效应分析,483
substrate effects, thin film analysis	基材影响,薄膜分析,416
substrate materials, microelectronics device fabrication	衬底材料,微电子器件加工,47
sulfide inclusion, stainless steel	硫化物夹杂,不锈钢,231
sulfur-copper system, adsorbate-induced reconstruction	硫-铜系,吸附质诱导的重构,71
sulfur ion beam, forward recoil spectroscopy	硫离子束,向前反冲谱,727
sum frequency generation(SFG), organic surfaces	总频率生成(SFG),有机表面,671,685 f
sum peaks	和峰,376,380
superalloys	高温合金
—Ostwald ripening	—Ostwald 成长方式,312
—oxide-dispersion-strengthened, microstructure	—氧化物弥散强化,显微组织,304
superconductivity, phonon characteristics	超导电体,声子特征,192
superconductors	超导体
—high temperature	—高温,188
—ion channeling techniques	—离子沟道效应技术,498
—Rutherford backscattering	—Rutherford 背散射,435
—scanning tunneling microscopy	—扫描隧道显微术,92 f
superlattice pole, field-ion image	超点阵极,场离子像,529
superlattices, ion channeling techniques	超点阵,离子沟道效应技术,492
surface acoustic waves	表面声波,199,246
surface analytical techniques	表面分析技术,221,549 f
surface Brillouin zones(SBZ)	表面 Brillouin 区,23 f
—graphite	—石墨,81

—silicon	—硅,44
surface charging	表面带电,714,735
surface chemistry,scanning tunneling microscopy	表面化学,扫描隧道显微术,96 ff
surface composition. measurements	表面成分,测量,700
surface density,projected images	表面密度,投影像,328
surface density measurements,powder metallurgy	表面密度测量,粉末冶金,295
surface diffusion,metal atoms	表面扩散,金属原子,67
surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS),organic surfaces	表面增强拉曼光谱术,有机表面,670,683 f
surface force apparatus	表面力仪,118,123
surface forces,nanoscale	表面力,纳米尺度,130 f
surface image,compact disc	表面像,集成片,10
surface-induced ordering processes.diblock copolymers	表面诱导有序化过程,二嵌段共聚物,738
surface layers,acoustic microscopy	表面层,声显微术,261 ff
surface modification control,atomic-scale	表面改性控制,原子尺度,137
surface morphology changes,ion bombardment	表面形貌变化,离子轰击,742
surface observations,field-ion microscopy	表面观察,场离子显微术,515
surface oxides	表面氧化物,234,552
surface peak,ion channeling techniques	表面峰,离子沟道效应技术,481
surface photovoltage(SPV)	表面光电压(SPV),51
surface plasmon resonance(SPR)	表面等离子体共振(SPR),670,682
surface relaxation, ion channeling techniques	表面弛豫,离子沟道效应技术,496
surface roughness measurements	表面粗糙度测量,115,679
surface segregation	表面偏析,550 f,702
surface selective techniques	表面选择性技术,663,667
surface selectivity	表面选择性
—high resolution electron energy loss spectroscopy	—高分辨电子能量损失谱,713
—infrared spectrometry	—红外光谱术法,690
—Raman spectroscopy	—拉曼光谱术,684
—secondary ion mass spectrometry	—二次离子质谱,738
surface sensitive techniques	表面敏感技术,663
surface sensitivity threshold,X-ray photoelectron spectroscopy	表面灵敏性阈值,X射线光电谱术,701
surface structure studies,ion channeling techniques	表面结构研究,离子沟道效应技术,494
surface structures,semiconductors	表面结构,半导体,43
surface-treated polymers,X-ray photoelectron spectroscopy	表面处理过的聚合物,X射线光电谱术,703
surfaces	表面
—highly oriented pyrolytic graphite	—高定向热解石墨,11
—nanoscale characterization	—纳米尺度表征,1—158
—nonplanar,quantitative evaluation	—非二维平面定量估算,322 ff
—organic materials	—有机材料,657—755
susceptibility,mechanical,boundary-related effects	敏感性,机械的,和边界有关的效应,184
switches,atomic	开关,原子的,143
synchrotron radiation,GIXRD	同步加速器辐射,GIXRD,677
—infrared	—红外,689
syndiotactic poly(methacrylate)	反式立构聚丙烯酸酯,732
syndiotactic polypropylenes,valence band spectra	反式立构聚丙烯,价带谱,706

English	中文
tantalum, γ peaks	钽,γ峰,203
tantalum carbide, X-ray spectra	碳化钽,X射线谱,380
TaS_2, charge density wave structure	TaS_2,电荷密度波结构,87
$TaSe_2$, charge density wave structure	$TaSe_2$,电荷密度波结构,87
TbFeCo-photopolymer structures, interface analysis	TbFeCo 光聚合物结构,界面分析,712
$TbIr_2$, neutron diffraction patterns	$TbIr_2$,中子衍射图,578
television microscope, quantitative	电视显微镜,定量,334
ternary alloys, partial structure factors	三元合金,偏结构因素,650
terrace structures, silicon surfaces	平台结构,硅表面,48
tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane, STM	四噻唑富利酸-四氰奎宁双甲烷,STM,96
thallium zeolite-A, neutron scattering techniques	铊沸石,中子散射技术,597
thermal hysteresis	热滞后,187
thermal microscopy, scanning	热显微术,扫描,146
thermally activated relaxation effects	热激活弛豫效应,172
thermally assisted flux flow (TAFF) model	热协助的磁通流动(TAFF)模型,197
thermocouples	热偶
—micro-	—微-,146
—tunneling	—隧道,147
thermoelastic martensites, damping phenomena	热弹性马氏体,阻尼现象,213
thermoelastic martensitic transformation, Cu-Zn-Al	热弹性马氏体相变,Cu-Zn-Al,187
thermoelastic relaxation, mechanical spectroscopy	热弹性弛豫,机械谱学,173 f
thermosetting polymers, adsorption	热固体聚合物,吸附,717
thickness measurements	厚度测量
—lubricant films	—润滑膜,737
—thin films	—薄膜,434
thin film analysis	薄膜分析,415
—infrared spectrometry	—红外光谱术,690
thin film structures, infrared spectrometry	薄膜结构,红外光谱术,689
thin film substrate, superstructures	薄膜衬底,超结构,78
thin films	薄膜
—atomic force microscopy	—原子力显微术,126
—elastic recoil coincidence spectrometry	—弹性反冲重合谱仪,478
—hydrogen analysis	—氢分析,455
—lubricants	—润滑剂,132
—mechanical spectroscopy	—机械谱学,199 f
—metal, surface plasmon resonance	—金属,表面等离子体共振,682
—nuclear reaction analysis	—核反应分析,448
—organic materials	—有机材料,657—755
—polymer, X-ray reflectivity	—聚合物,X射线反射率,679
see also: *films*	参见:膜
thiophenol, adsorbates, low energy electron diffraction	苯硫酚,吸附质,低能电子衍射,721
Thomas-Fermi screening radius	Thomas-Fermi 屏蔽半径,482
three-dimensional measurements, microstructure	三维测量,显微组织,335 f
time asymmetry, acoustic microscopy	时间非对称性,声显微术,266
time domain experiments, mechanical spectroscopy	时间畴实验,机械谱学,166 f
time-of-flight neutron data, powder profile functions	飞行时间中子衍射数据,粉末线形函数,587

time-of-flight powder diffractometers 飞行时间粉末衍射仪,582,596
time-of-flight small-angle neutron scattering cameras 飞行时间小角中子散射相机,637
time-of-flight techniques 飞行时间技术
—crack depth measurements —裂纹深度测量,271
—elastic recoil detection —弹性反冲探测,473
—heavy ion Rutherford backscattering spectrometry —重离子 Rutherford 背散射谱仪,438
—mass spectrometry —质谱仪,476,523
—secondary ion mass spectrometry —二次离子质谱术,735
time-resolved measurements,acoustic microscopy 分辨时间测量,声显微术,266 ff
time-resolved small-angle scattering 分辨时间,小角散射,649
tips,scanning tunneling microscopy 针尖,扫描隧道显微术,38
titanium alloys,dislocation density 钛合金,位错密度,329
titanium-magnesium oxides,neutron powder diffraction 钛镁氧化物,中子粉末衍射,603
titanium oxides 钛氧化物
—scanning tunneling microscopy —扫描隧道显微术,76
—X-ray spectra —X 射线谱,410
tomato salad problem 西红柿沙拉问题,311
Topografiner 形貌仪,13
topographic images,semiconductor surfaces 形貌像,半导体表面,16,43
topographical correction,scanning Auger microscopy 形貌校正,扫描俄歇显微术,229
topological characterization,position-sensitive atom probe 拓扑表征,位置灵敏原子探针,540
topological parameters,microstructure 拓扑参数,显微组织,306
torsion pendulum,mechanical spectroscopy 扭摆,机械谱学,198
trace element analysis 痕量元素分析,413,468
transient effects,mechanical spectroscopy 瞬应效应,机械谱学,184
transition metal dichalcogenides,charge density wave phases 过渡金属二元硫属化合物,电荷密度波相,86
transition metal oxides,scanning tunneling microscopy 过渡金属氧化物,扫描隧道显微术,76
transition metals,Auger spectrum 过渡金属,俄歇谱,223
transmission electron diffraction 透射电子衍射,720 f
transmission electron micrographs,quantitative analysis 透射电镜照片,定量分析,329
transmission electron microscope,resolution 透射电子显微镜,分辨率,7
traveling wave techniques,mechanical spectroscopy 行波技术,机械谱学,168,187
trenches,stress fields 沟槽,应力场,262
tribological aspects,metal dichalogenides 摩擦情况,金属二元硫属化合物,84
tribology,nanoscale 摩擦学,纳米尺度,132
trilayer specimen,mechanical spectroscopy 三层式样品,机械谱学,200
triple isotropic replacement 三级同位素替代,632
triple-line density 三重线密度,298
tungsten filaments,scanning Auger microscopy 钨灯丝,扫描俄歇显微术,228
tungsten tip,scanning tunneling microscopy 钨尖端,扫描隧道显微术,718
tunneling 隧道
—electrons,scanning tunneling microscopy —电子,扫描隧道显微术,13
—graphite,scanning tunneling microscopy —石墨,扫描隧道显微术,82
tunneling barrier,liquids 隧道势垒,液体,108
tunneling current,electron tunneling 隧道电流,电子隧穿,17
tunneling effects,field ionization 隧道效应,场电离,518

tunneling thermocouples 隧道热偶,147
twist boundaries,atom probe analysis 扭转晶界,原子探针分析,549
two-media approximation,scattering theories 双介质近似,散射理论,620

ultrahigh vacuum(UHV) scanning Auger microscopy 超高真空扫描俄歇显微术,232
ultrahigh vacuum(UHV) scanning tunneling microscopy 超高真空扫描隧道显微术,33,36
ultrasonic attenuation,mechanical spectroscopy 超声衰减,机械谱学,196
ultrasonic techniques,thin films,mechanical spectroscopy 超声技术,薄膜,机械谱学,199
ultrasound,medical applications 超声,医学应用,245
ultrathin insulating films,semiconductor surfaces 超薄绝缘膜,半导体表面,104
ultraviolet photoelectron spectroscopy(UPS) 紫外线光电谱术(UPS),704 f
—organic surface —有机表面,671
ultraviolet-visible fluorescence,organic surfaces 紫外-可见荧光,有机表面,671,687 f
ultraviolet-visible region,ellipsometry 紫外-可见光区,椭圆对称,680
underpotential deposition(UPD) 欠电位淀积,109
unitary modeling,image analysis 单元模型,图像分析,288
uranium oxide,microstructure 氧化铀,显微组织,306

vacancies,Y-Ba-Cu-O system 空位,Y-Ba-Cu-O 系,191
vacuum brazing,scanning Auger microscopy 真空铜焊,扫描俄歇显微学,234
vacuum-deposited metals,X-ray photoelectron spectroscopy 真空沉积金属,X 射线光电子谱术,703
vacuum deposition,metal-polymer interfaces 真空沉积,金属-聚合物界面,715
vacuum tunneling 真空隧穿,13
valence band X-ray photoelectron spectroscopy (VBXPS) 价带 X 射线光电子谱术,671,704 f
van der Waals forces van der Waals 力
—contact imaging —接触成像,119
—noncontact imaging —非接触成像,133
vanadium carbide particles,size distribution 碳化钒粒子,尺寸分布,313
variance,neutron diffractometers 偏差,中子衍射仪,579
velocity measurements,acoustic 速度测量,声,268
very large scale integration devices 超大规模集成器件,202
vibrating reed technique 振簧技术,195,201
vibrating string model,dislocations 振动弦模型,位错,179
vibrational isolation,scanning tunneling microscopy 振动隔离,扫描隧道显微术,39
vibrational modes,flux-line lattice 振动弦模式,磁通线点阵,197
vibrational spectroscopic techniques,high resolution electron energy loss spectroscopy 振动光谱技术,高分辨电子能量损失谱术,713
vibrational spectrum,sum frequency generation experiments 振动光谱,总频率生成实验,687
video signals,acoustic microscopy 视频信号,声显微术,241 ff, 248
Voigt model Voigt 模型,595
Volmer-Weber growth mode Volmer-Weber 生长模式,51,60
volume analysis,position-sensitive atom probe 体积分析,位置敏感原子探针,536
volume density 体密度,292 f
volume fraction,projected images 体分数,投影像,328
vortex cores,superconducting,scanning tunneling microscopy 涡旋核,超导,扫描隧道显微术,94
VYNS,proton-induced X-ray emission analysis VYNS,质子 X 射线荧光分析,466

wafers, acoustic microscopy 晶片,声显微术,258
Walsh analysis, microstructural shape description Walsh 分析,显微组织形状描述,310
wavelength-dispersive spectrometer (WDS) 波谱仪,356
WC-Co cemented carbides WC-Co 烧结碳化物,314
WC-Co hard alloys, magnetic binder phase WC-Co 硬质合金,磁性粘结相,296
wedge-and-strip anode, position-sensitive atom probe 楔-带形阳极,位置灵敏原子探针,534
welds, residual stress measurements 焊接,残余应力测量,596
wide-angle scattering, amorphous silica 广角散射,非晶二氧化硅,616
wires, atomic 线,原子的,52

X-ray analysis, Auger electron analysis, combined X 光分析,俄歇电子分析,联合,230
X-ray detection X 光探测,366 ff
X-ray detectors, proton-induced X-ray emission analysis X 射线探测器,质子 X 射线荧光分析,459
X-ray emission spectrography, counting statistics X 射线发射谱,计数统计学,412
X-ray fluorescence (XRF), organic surfaces X 射线荧光,有机表面,687 ff
X-ray generation, electron microprobe analysis X 射线的发生,电子探针微分析,359 ff
X-ray/neutron Rietveld refinement X 射线/中子 Rietveld 精化法,603
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), organic surfaces X 射线光电子谱,有机表面,666,671,697 f
X-ray reflectivity (XRR), organic surfaces X 射线反射率,有机表面,670,679
X-ray scattering, small-angle X 射线散射,小角度,611—656
X-ray signal, electron microprobe analysis X 射线信号,电子探针微分析,357
X-ray spectrometers, small-angle scattering X 射线谱仪,小角散射,633 f
X-ray transitions, probability X 光跃迁,几率,223
XANES see: near edge X-ray absorption fine structure X 射线近边吸收精细结构
Xe-Ni system, nanoscale devices Xe-Ni 系,纳米尺度器件,143
xenon atoms, lateral motion 氙原子,横向运动,140

Y-Ba-Cu-O single crystal, microprobe analysis Y-Ba-Cu-O 单晶,微探针分析,502
Y-Ba-Cu-O system Y-Ba-Cu-O 系
—electron microprobe analysis —电子探针微分析,400
—mechanical spectroscopy —机械谱学,189
—orthorhombic-tetragonal transition —正交-四方转变,574
—Rietveld refinement —Rietveld 精化法,605
—superconductors —超导体,435
—X-ray spectra —X 射线谱,379
yield, fluorescent 荧光产额,360
yield strength, beryllium-aluminum alloys 屈服强度,铍-铝合金,338
Young's modulus 杨氏模量,594
—fiber-reinforced composites —纤维增强复合材料,207
yttrium-iron garnet, powder diffraction patterns 钇-铁石榴石,粉末衍射图,582

zeolite structures, synthetic 沸石结构,合成的,597
Ziebold-Ogilvie equation Ziebold-Ogilvie 方程式,413
zigzagging profiles 之字形轮廓,323
Zimm approximation Zimm 近似,625
Zimm plots Zimm 图,646
zirconium-coated tungsten, scanning Auger microscopy 涂锆钨材料,扫描俄歇显微术,228
ZnO, polycrystalline, scanning tunneling microscopy ZnO,多晶的,扫描隧道显微术,77